

SÉRIE A, n° 842.

N° D'ORDRE :
1641.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Albert GASCARD

Pharmacien des Hôpitaux de Rouen,
Professeur à l'École de Médecine et de Pharmacie.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES TERMES ÉLEVÉS DE LA
SÉRIE GRASSE SATURÉE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 8 juillet 1920, devant la Commission d'Examen.

M. HALLER, *Président.*
M^{me} CURIE, } *Examineurs.*
M. MOUREU, }

PARIS

GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE
Quai des Grands-Augustins, 55

1920

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Albert GASCARD

Pharmacien des Hôpitaux de Rouen,
Professeur à l'École de Médecine et de Pharmacie.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES TERMES ÉLEVÉS DE LA
SÉRIE GRASSE SATURÉE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le juillet 1920, devant la Commission d'Examen



M. HALLER, *Président.*
M^{me} CURIE, *Examineurs.*
M. MOUREU, }

PARIS

GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE
Quai des Grands-Augustins, 55

1920

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	F. HOUSSAY, Professeur.	Zoologie.
Professeurs honoraires	P. PUISEUX.	
	VÉLAIN.	
	BOUSSINESQ.	
Professeurs.....	LIPPMANN.....	Physique.
	BOUTY.....	Physique.
	E. PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre sup.
	Y. DELAGE.....	Zoologie, Anat., Physiol. compar.
	Gaston BONNIER.....	Botanique.
	KÉNIGS.....	Mécanique phys. et expérimentale.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	HALLER.....	Chimie organique.
	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JANET.....	Physique.
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie.
	PAINLEVÉ.....	Mécanique rationnelle.
	HAUG.....	Géologie.
	H. LE CHATELIER.....	Chimie.
	Gabriel BERTRAND.....	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale.
	CAULLERY.....	Zool. (Évolution des êtres organisés).
	C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie.
	Émile BOREL.....	Physique mathématique et Calcul des probabilités.
	MARCHIS.....	Aviation.
	Jean PERRIN.....	Chimie physique.
	G. PRUVOT.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comp.
	MATRUCHOT.....	Botanique.
	H. ABRAHAM.....	Physique.
	CARTAN.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	Cl. GUICHARD.....	Géométrie supérieure.
	MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
	LEBESGUE.....	Applicat. de l'Analyse à la Géométrie.
	LAPICQUE.....	Physiologie.
	GENTIL.....	Géographie physique.
	VESSIOT.....	Mathématiques générales.
	N.....	Histologie.
	N.....	Physique théor., et Physique céleste.
Professeurs adjoints...	LEDUC.....	Physique.
	HEROUARD.....	Zoologie.
	Léon BERTRAND.....	Géologie.
	Rémy PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
	COTTON.....	Physique.
	LESPIEAU.....	Chimie.
	SAGNAC.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
	PEREZ.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
Secrétaire.....	N.....	Minéralogie.
	D. TOMBECK.	

A MON CAMARADE ET AMI

M. LE PROFESSEUR CHARLES MOUREU

MEMBRE DE L'INSTITUT, PROFESSEUR AU COLLÈGE DE FRANCE,
OFFICIER DE LA LÉGION D'HONNEUR.

Hommage de gratitude.

A LA MÉMOIRE DE MON MAITRE

LE PROFESSEUR ÉMILE JUNGFLEISCH

DE MON PÈRE

DE MA FILLE

SIMONE GASCARD

1898-1907

PREMIÈRE THÈSE

RECHERCHES SUR LES TERMES ÉLEVÉS

DE LA

SÉRIE GRASSE SATURÉE

INTRODUCTION.

Depuis l'époque, éloignée déjà, où nous présentions, pour le diplôme supérieur de pharmacien, un travail sur la cire de la gomme laque, nous n'avons cessé d'étudier les corps de cette série, autant que le permettaient les loisirs de notre profession.

En 1914, encouragé par notre camarade et ami, le professeur Moureu, nous nous proposons de présenter quelques-uns des résultats obtenus, quand la guerre nous obligea d'ajourner ce projet et en retarda l'exécution jusqu'à ce jour.

Dans la Thèse citée plus haut, nous avons comparé les trois alcools, retirés des cires d'abeilles, de gomme laque (partie soluble dans l'alcool) et de Carnauba, que les auteurs désignaient sous le même nom d'*alcool myricique*, tout en leur attribuant des points de fusion différents (85° et 88°). Nous avons trouvé que ces trois alcools étaient identiques, sans nous occuper de leur formule, et en admettant qu'il s'agissait de l'alcool de Brodie.

Au cours de ce travail, nous avons d'abord cherché la nature du composé insoluble dans l'alcool bouillant, isolé de la gomme laque en branches et que nous croyions être une combinaison de l'alcool myricique avec un acide probablement azoté.

L'expérience a montré qu'il s'agissait d'un alcool nouveau, le *laccérol* éthérifié par son acide *laccéroïque*.

Puis, nous avons recherché la formule de cet alcool nouveau et celle de l'alcool myricique de Brodie.

Brodie attribue à son alcool la formule $C^{30}H^{62}O$, tandis que Schwalb adopte celle de $C^{31}H^{64}O$.

Pour établir la formule d'un alcool en C^{31} , l'analyse organique est tout à fait impuissante. En effet, la différence entre la composition centésimale des alcools en C^{31} et C^{32} est de 0,1 pour le carbone et 0,04 pour l'hydrogène, c'est-à-dire très inférieure aux erreurs d'expérience.

La détermination du poids moléculaire, par la cryoscopie dans la naphthaline, n'est guère plus concluante, car, pour des solutions à 5 pour 100, il y a entre les points de congélation des deux solutions une différence de 0,024 seulement.

Nous sommes arrivé au résultat cherché de deux manières :

1^o Par le dosage de l'iode dans les éthers iodhydriques.

Entre les deux iodures en C^{31} et C^{32} , la différence d'iode pour 100 est de 0,549, chiffre plus grand que les erreurs d'expérience.

2^o Par la préparation du carbure saturé correspondant et sa comparaison avec les carbures, obtenus par d'autres procédés ne laissant aucun doute sur leur constitution.

Ces deux méthodes ont donné la formule $C^{31}H^{64}O$ pour l'alcool myricique et $C^{32}H^{66}O$ pour l'alcool laccérolique.

Nous avons été conduit ainsi à préparer un certain nombre de carbures de la série saturée, les uns en partant des alcools précédents, les autres en condensant les dérivés des acides palmitique et stéarique.

Les termes élevés de la série des carbures saturés, comme ceux des séries des alcools et des acides, sont peu connus à cause de leur purification difficile; il y a cependant un certain intérêt à connaître les termes successifs d'une longue série régulière.

Ayant eu, de cette façon, à manipuler des corps en C^{15} , C^{16} , C^{17} , C^{18} , et d'autres en C^{30} , C^{31} , C^{32} , etc., nous avons constaté, ce qui ne surprendra aucun chimiste, que la difficulté à vaincre, pour obtenir ces corps à l'état de pureté, croît avec le poids moléculaire et plus rapidement que ce poids; de telle sorte que le labeur paraît tout

à fait en disproportion avec la portée du résultat obtenu. Sans doute, mais l'intérêt que l'on prend à la résolution d'un problème croît avec les difficultés, et la recherche de la Vérité pour la Vérité est passionnante, même dans les plus petits faits.

Puisse ce travail contribuer à fixer quelques points de cette vaste science, que notre regretté maître, le professeur Jungfleisch a su nous faire aimer.

Ordre suivi. — L'ordre suivi, dans cet exposé, n'est pas celui des expériences faites; pour éviter des redites et abréger les descriptions, nous avons groupé les corps suivant leur fonction chimique. Nous étudierons : les carbures, les alcools, les acides, les éthers, les nitriles. Ainsi, dans l'étude des carbures, seront supposés connus les alcools qui servent à leur préparation, bien que ceux-ci ne soient décrits que dans le Chapitre suivant. Nous indiquerons chaque fois le numéro de la page où le corps, dont on parle, est étudié.

De plus, pour abréger, nous donnerons dans un premier Chapitre, intitulé *Technique*, la description des méthodes employées et dans un dernier les observations faites sur l'aspect des cristaux vus au microscope.

- I. Technique. Méthodes générales suivies.
- II. Carbures.
- III. Alcools.
- IV. Acides.
- V. Éthers, iodures, cyanures.
- VI. Remarques sur les points de fusion.
- VII. Remarques sur l'aspect des cristaux.
- Conclusions.

CHAPITRE I.

Technique et Méthodes.

Dissolvants. — Les dissolvants habituellement employés : éther, chloroforme, acide acétique, éthylène bichloré, mais surtout l'alcool, à divers degrés, et le benzène, ainsi que leur mélange ont

été utilisés ⁽¹⁾. La benzine cristallisable du commerce, contenant du thiophène, a donné des déboires. Dans une opération où nous épuisions, pendant fort longtemps, à chaud, par la benzine, un sel organique de calcium, nous avons constaté que l'acide organique avait été mis partiellement en liberté et que le sel de calcium traité ensuite par HCl dégageait H² S.

Dès lors, la benzine fut débarrassée du thiophène par le procédé de MM. Haller et Michel ⁽²⁾, qui a donné toute satisfaction.

Nous employons pour les épuisements des appareils de Soxhlet et surtout ceux de Dupré, que nous avons fait construire en assez grandes dimensions. Ces appareils offrent, sur ceux de Soxhlet, cet avantage que la poudre à épuiser est maintenue à la température d'ébullition du dissolvant par la vapeur qui circule autour d'elle.

Lorsqu'on veut employer des appareils Dupré un peu grands (0¹,5), on se trouve arrêté par les dimensions que doit atteindre le bouchon qui porte le réfrigérant; il est en effet beaucoup plus gros que celui d'un appareil Soxhlet de même capacité ⁽³⁾. Pour fermer l'appareil, il est alors pratique de faire construire un couvercle en zinc portant une tubulure pour recevoir le réfrigérant. La paroi latérale de ce couvercle est formée de deux cylindres concentriques emboîtés, l'un dans l'autre et soudés. L'intérieur dépasse de 1^{cm} environ et rentre à frottement dans le cylindre en verre de l'appareil Dupré. L'extérieur s'appuie sur ce cylindre de verre dont il a le même diamètre et qu'il prolonge. Le joint est fermé par une bande de toile imprégnée de colle de farine. L'appa-

⁽¹⁾ Ces dissolvants sont nécessairement régénérés par distillation. La benzine, entre autres, a été employée en grande quantité. Pour la distiller, nous chauffons, dans une pièce sans foyer allumé, le ballon sur un bain-marie dans lequel un tube d'étain (passant par l'orifice de l'appareil à niveau constant enlevé) recourbé en U à l'intérieur amène la vapeur venant d'un autoclave Chamberland chauffé dans la pièce voisine, la vapeur étant sous légère pression, sa température dépasse 100° à la sortie du tube; dans ces conditions la distillation est très rapide.

⁽²⁾ HALLER et MICHEL, *Bull. Soc. chim.*, t. XV, 1896, p. 1065.

⁽³⁾ Lorsqu'on emploie l'alcool comme dissolvant et un bouchon de caoutchouc sur le Soxhlet ou le Dupré, on a souvent beaucoup de peine à détacher le bouchon collé au verre. Pour éviter cet inconvénient, il suffit d'intercaler une feuille de papier d'étain entre le bouchon et le verre; la fermeture est aussi parfaite et il n'y a plus adhérence du bouchon.

reil n'est mis en marche que le lendemain, quand le joint est sec.

Le même principe a été appliqué pour l'épuisement de la gomme laque. Le bain-marie d'un alambic remplaçait à la fois le ballon et le vase extérieur de l'appareil Dupré; le vase intérieur était un seau de zinc, posé sur un trépied dans le bain-marie et muni d'un siphon formé d'un tube de plomb soudé à la partie inférieure et recourbé comme d'habitude. Dans le seau, on plaçait un panier cylindrique en toile métallique qui recevait la matière à épuiser et permettait de la sortir à volonté. Le chapiteau étant fixé comme d'usage, le col de cygne était remplacé par un gros réfrigérant vertical, à double refroidissement, dont le tube descendait un peu à l'intérieur du chapiteau de manière à faire retomber, dans le panier, le liquide condensé.

On ne voit pas ce qui se passe dans cet appareil en cuivre; afin de se rendre compte de la rapidité de la distillation, il suffisait de prendre la température de l'eau du réfrigérant à l'entrée et à la sortie et de mesurer son débit. Connaissant le volume d'eau et l'élévation de la température, il était facile d'en déduire la quantité de calories cédée, dans un temps donné, par la condensation du dissolvant. La chaleur de vaporisation connue permettait de calculer le poids du dissolvant condensé dans ce même temps. D'ailleurs, chaque fois que le siphon fonctionnait, le bruit de l'ébullition était modifié, ce qui permettait un contrôle.

Ce dispositif réussit très bien pour l'épuisement du sticklac par l'alcool bouillant, qui enlève la résine et la plus grande partie de la cire; il a été essayé aussi pour le traitement par le benzène des insectes restant. Dans ce cas, la disposition suivante donne un meilleur résultat.

Les insectes sont introduits dans une grande allonge en verre dont le col porte un tampon de coton, et dont l'orifice inférieur est fermé par un bouchon de liège auquel est fixé un gros fil de fer recourbé vers le haut, qui permet d'enlever le bouchon, en exerçant une pression de haut en bas sur ce fil de fer. L'allonge est entourée d'une autre plus large en zinc de telle façon que dans l'espace annulaire on puisse amener un courant de vapeur d'eau.

Les insectes reçoivent une quantité de benzène suffisante pour les immerger complètement et l'on ferme l'allonge en verre par un couvercle en zinc, comme celui décrit plus haut, qui reçoit un

réfrigérant; ou, à son défaut, en posant sur l'ouverture une capsule en verre mince, à demi remplie d'eau, formant réfrigérant à reflux. La vapeur d'eau étant envoyée dans l'espace annulaire, le benzène ne tarde pas à entrer en ébullition. Au bout de 10 à 15 minutes, on arrête le courant de vapeur et l'on enlève le bouchon; le benzène chargé de principes s'écoule dans un flacon placé au-dessous de l'allonge. Immédiatement après, le bouchon est remis en place et l'on recommence un deuxième puis un troisième traitement avec de nouveau benzène; l'épuisement est très rapide, le troisième enlève peu de chose.

Ce mode opératoire, où le benzène est maintenu pendant quelques minutes en ébullition au contact des insectes, a donné de meilleurs résultats que l'appareil Dupré.

Réfrigérants. — Divers modèles de réfrigérants à reflux ont été utilisés, nous ne parlerons que du dispositif suivant, très pratique lorsqu'on doit chauffer, peu de temps, une faible quantité d'alcool ou de benzène.

Le liquide n'occupe que quelques centimètres de hauteur dans une fiole conique d'Erlenmeyer, chauffée au bain-marie; on plonge dans celle-ci un tube à essai aussi gros que possible, maintenu dans une bague de liège à frottement dur sur le tube et posant simplement sur la fiole; le tube, presque complètement rempli d'eau froide, est descendu à quelques millimètres du liquide; il condense parfaitement les vapeurs d'alcool ou de benzène, jusqu'à ce que l'eau soit échauffée, ce qui exige un certain temps. S'il y a lieu de prolonger le chauffage, on change rapidement l'eau ou mieux on remplace le tube par un autre semblable. Il serait facile d'assurer le renouvellement continu de l'eau, mais l'appareil perdrait sa simplicité.

Filtration à température constante. — Pour séparer les cristaux de leur eau mère, à température définie, ce qui revient à filtrer à température constante, c'est-à-dire sans évaporation du dissolvant, voici comment nous opérons. L'appareil filtrant se compose d'un entonnoir à décantation fixé dans le bouchon d'un matras à col très court. Un tampon de coton hydrophile, placé dans la douille de l'entonnoir, retient les cristaux. Pour éviter l'évapora-

tion du dissolvant, un tube traversant le bouchon de l'entonnoir et celui du matras relie les atmosphères de ces deux récipients comme dans l'appareil à déplacement de Guibourt.

L'étuve, destinée à recevoir l'appareil filtrant, est un bain-marie d'alambic à distiller; la cucurbite remplie d'eau, chauffée au gaz, reçoit un régulateur de température. Au-dessus du bain-marie, un autre semblable, renversé, double la hauteur de l'étuve dans laquelle les températures, en haut et en bas, diffèrent à peine d'un degré, comme nous l'avons vérifié. Une enveloppe en laine recouvre la moitié supérieure de cet assemblage.

Le fonctionnement est simple : l'entonnoir ayant été préalablement chauffé, par lavage au benzène chaud (si la cristallisation doit se faire en solution benzénique), on introduit la solution chaude et, les bouchons fixés, on place l'appareil dans l'étuve réglée. Au bout de 6 heures, on soulève légèrement la partie supérieure de l'étuve pour tourner le robinet de l'entonnoir, la filtration se produit sans refroidissement; celle-ci terminée, on éteint.

Le lendemain on trouve des cristaux dans l'entonnoir et aussi dans le matras.

Les températures de fusion de ces deux groupes de cristaux sont d'autant plus différentes que le produit est plus impur; elles se confondent s'il est pur.

Points de fusion. — Presque tous les points de fusion que nous avons eu à prendre sont inférieurs à 100° , ce qui a permis d'opérer dans l'eau, par la méthode classique légèrement modifiée. Cette méthode donne en effet de bons résultats, très comparables entre eux, mais elle présente les inconvénients suivants :

1^o Lorsqu'on utilise le thermomètre pour agiter le liquide, il en résulte pour l'œil, qui doit accommoder sur un objet en mouvement, une véritable fatigue, que l'on évite en fixant le thermomètre verticalement dans une pince; le thermomètre étant immobile, il faut employer un agitateur indépendant pour uniformiser la température des différentes couches du liquide. Nous avons d'abord utilisé, dans ce but, un petit moteur électrique ⁽¹⁾, puis un autre dispositif décrit ci-dessous, dont nous nous servons depuis plusieurs années et qui donne toute satisfaction.

(1) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 1^{er} juin 1902.

2° Quand la température atteint 90°, l'évaporation à la surface refroidit l'eau, ce qui produit des variations de température rendant incertaine la détermination du point de fusion. Nous y remédions très simplement en versant sur l'eau une couche d'huile de vaseline de quelques millimètres d'épaisseur. Grâce à cet isolant, les points de fusion sont aussi facilement pris à 95° qu'à 50°.

3° La température de l'eau étant montée de plusieurs degrés au-dessus du point de fusion, le refroidissement du liquide se fait très lentement, d'autant plus lentement que l'évaporation est supprimée; il faut donc attendre assez longtemps pour observer le point de solidification.

On peut accélérer le refroidissement en insufflant de l'air dans le liquide.

Pour répondre à ces desiderata, nous avons imaginé le dispositif suivant :

Sur une plaque de clinquant au-dessus d'un bec de gaz, brûlant en blanc et réglé, par une pince à vis fixée sur le tube de caoutchouc, est placé un vase cylindrique en verre de Bohême de 250^{cm³} environ contenant 150^{cm³} d'eau surmonté d'une couche d'huile de vaseline liquide d'un demi-centimètre d'épaisseur. Le thermomètre, qui porte, tenu par une bague de caoutchouc, le petit tube contenant le corps en expérience, est fixé à l'aide d'un bouchon par la pince d'un support ordinaire, de telle façon que son réservoir occupe le milieu du liquide. Sur la plate-forme du même support est adaptée une seconde tige verticale contre laquelle est accolé un prisme en bois portant trois pitons, qui servent de guides à l'agitateur. Cet agitateur est formé d'un tube en étain, de 5^{mm} environ de diamètre, dont la partie inférieure, aplatie, est recourbée en un tour de spire, de faible pas, entrant dans le bécber dont il épouse la surface interne. Pour produire l'agitation, le tube dirigé verticalement, en sortant du bécber, traverse deux pitons, puis, se recourbant vers le bas en forme d'U renversé, un troisième piton, le mouvement est ainsi guidé; ce mouvement est produit par une corde attachée au coude du tube, elle passe sur une poulie et se continue par un fil de fer ⁽¹⁾ terminé par une

(1) Pour éviter la combustion de la corde au contact de la flamme. Sans cette précaution, quand on commence à chauffer, la corde libre viendrait se griller au gaz.

boucle, dans laquelle passe l'index de la main posée sur la table; l'abaissement du doigt produit l'ascension de l'agitateur qui retombe par son propre poids à quelques millimètres du fond du bécber; pour cela deux buttées sont ménagées sur le tube par deux fils de fer serrés autour de lui.

Pour produire le refroidissement, l'extrémité inférieure du tube étant fermée par écrasement, la partie recourbée en spire est percée de trous d'aiguille, tandis que l'autre extrémité recourbée, vers le bas, porte un tube de caoutchouc, terminé par un embout que l'on prend entre les dents quand il y a lieu de refroidir. En soufflant plus ou moins, on produit au fond du liquide un dégagement de petites bulles d'air qui le refroidissent rapidement. Des bulles d'air s'arrêtent souvent sur le réservoir du thermomètre; une simple chiquenaude, appliquée sur la tige du thermomètre, les détache.

Cet appareil permet de déterminer les points de fusion et de solidification plus rapidement, avec plus d'aisance et autant de précision, que le procédé primitif.

Quand il s'agit d'un corps obtenu définitivement et dont on possède une dizaine de grammes, le point de solidification est pris par immersion du thermomètre dans le produit fondu. Celui-ci étant contenu dans un tube à essai, de 3^{cm} de diamètre, immergé dans l'eau de l'appareil précédent.

Bloc de M. Maquenne. — Nous avons employé également le bloc de M. Maquenne, fort utile lorsqu'on veut comparer plusieurs corps, par exemple les différents états de purification d'un produit, en voie de préparation, ou bien quand il s'agit de corps fondant au-dessus de 100°. Il est intéressant de comparer les deux méthodes :

Dans la première, la masse d'eau, emmagasinant plus de calories que la masse de cuivre, il est plus facile de régler le chauffage. On peut aisément maintenir la masse à une température fixe.

Dans les tubes en verre, le produit fondu reste en surfusion et, lorsqu'il est impur, on observe plusieurs degrés de différence entre le point de fusion et celui de solidification. Avec les produits purs, au contraire, les deux températures se confondent et l'on peut, sans variation sensible du thermomètre, passer d'un état à l'autre.

Pour avoir la température exacte de fusion, il faut ajouter au

nombre trouvé une correction correspondant à la colonne du thermomètre hors de l'eau, elle est calculée d'après une formule classique.

Enfin, s'il s'agit de comparer plusieurs corps, on peut fixer les différents tubes autour du réservoir du thermomètre, mais cela est plus compliqué que de les placer sur le bloc l'un près de l'autre.

Le bloc évite la correction, si l'on dispose de thermomètres de longueurs telles que la colonne de mercure ne sorte jamais sensiblement du bloc de métal. Mais il est plus difficile de régler la marche de la température, celle du métal est souvent en avance sur celle du thermomètre, de telle sorte que la température de fusion trouvée est un peu trop faible et inversement celle de solidification trop élevée, souvent même la solidification paraît se produire à une température supérieure à celle de la fusion.

Il faut ajouter que sur le métal le corps fondu ne reste pas en surfusion comme dans le tube de verre et, même pour les corps impurs, les deux températures diffèrent peu. Avec l'habitude on arrive à régler le chauffage de telle sorte que, lorsqu'on approche de la température intéressante, les variations de température ne dépassent pas un demi-degré par minute; on arrive même, si l'on est à l'abri des courants d'air, à maintenir la température à un point fixe et à voir le corps rester moitié fondu, moitié solidifié, ce qui donne le véritable point de fusion quand le corps est pur.

Le produit dont on détermine le point de fusion doit être placé sur le bloc dans la région située au-dessus du réservoir du thermomètre et au milieu, il y a une différence de température qui atteint souvent 1° entre le centre et les régions extrêmes.

Nous avons pris un grand nombre de points de fusion par ces deux méthodes, et bien des fois constaté que la température trouvée était la même quand on opérait en suivant les précautions indiquées et que l'on ajoutait la correction calculée.

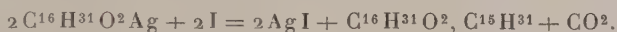
Mais la détermination du point de fusion avec le bloc exige une expérience beaucoup plus grande, de la part de l'opérateur. Des élèves peuvent, de suite, trouver le vrai point de fusion avec le bain d'eau, tandis qu'ils obtiennent avec le bloc un point trop bas pour la fusion et toujours un point de solidification plus élevé.

Quand le corps dont on veut déterminer le point de fusion est un acide, le métal du bloc s'oxyde au contact de l'acide fondu et le

sel formé trouble l'opération; il est pratique alors d'intercaler, entre le bloc et ce corps, une lamelle de verre extrêmement mince (couvre-objet des micrographes). Le résultat n'est pas sensiblement modifié à condition d'opérer très lentement.

MÉTHODES DE TRANSFORMATION. — Nous avons appliqué plusieurs fois la méthode de M. Simonini et celle de MM. Bouvault et Blanc, nous les décrivons ici :

Transformation d'un acide en alcool, possédant un atome de carbone de moins, par la méthode de Simonini ⁽¹⁾. — L'iode agissant à chaud sur le palmitate d'argent donne de l'iodure d'argent, un dégagement de gaz carbonique et l'éther palmitique de l'alcool pentadécylique :



Pour réaliser cette réaction, une molécule de sel d'argent, sec, est triturée avec un peu plus d'un atome d'iode, et le mélange, introduit dans un matras, est chauffé à 110°-115° pendant 4 heures, dans un bain de chlorure de calcium.

Le mélange prend d'abord une coloration saumon, que le chauffage fait virer au jaune clair, pendant que la masse devient pâteuse et se perce de trous, correspondant au dégagement des bulles de gaz carbonique.

Après 3 ou 4 heures, la réaction est terminée, la masse est plus ou moins colorée, suivant la température atteinte, plus rougeâtre si elle est montée à 120° que si elle est restée au-dessous de 115°.

Cette masse est épuisée par l'alcool fort (99°), chauffé au bain-marie. On filtre à chaud. L'iodure d'argent reste sur le filtre ⁽²⁾. La solution alcoolique, de couleur jaune rougeâtre, laisse déposer, par refroidissement, des cristaux de palmitate de pentadécyle que l'on recueille. L'alcool mère renferme des traces d'iode, d'acide palmitique et d'un autre produit coloré en jaune.

Les cristaux (P. F. 55°,5), purifiés par de nouvelles cristallisa-

⁽¹⁾ SIMONINI, *Mon. f. Chem.*, t. XIII, p. 320-326.

⁽²⁾ Si l'on emploie la benzine au lieu d'alcool, l'iodure d'argent traverse le papier du filtre.

tions troublées dans l'alcool, sont saponifiées par une solution alcoolique de potasse à l'ébullition (alcool à 96°, 200^{cm}³; potasse, 10^g; produit, 30^g; ébullition, 6 heures).

On verse le résultat de cette saponification dans une grande masse d'eau, chargée d'un excès de chlorure de calcium. Le précipité formé de sel de chaux et d'alcool pentadécyclique est recueilli sur un filtre lavé, desséché et enfin épuisé par l'éther. Ce dernier, filtré, puis distillé, laisse un résidu cristallin que l'on purifie par dissolution dans l'alcool et précipitation à l'aide d'une quantité déterminée d'eau pour abaisser le titre de l'alcool à un degré donné.

Transformation d'un acide en alcool correspondant par la méthode de MM. Bouvault et Blanc ⁽¹⁾. — Le sodium agissant sur un éther-sel en solution dans l'alcool absolu produit la réduction de l'acide et le transforme en alcool correspondant :



Une molécule de l'éther éthylique de l'acide est dissoute au sein de 4 parties d'alcool absolu, dans un ballon à reflux, on ajoute à froid un excès de sodium (6^{at}), qui réagit violemment et le produit se prend bientôt en masse, on chauffe au bain de chlorure de calcium. Le liquide s'éclaircit et le sodium finit par disparaître au bout de quelques heures; on ajoute alors un peu d'eau, $\frac{1}{6}$ du volume d'alcool, il se forme un précipité. On maintient l'ébullition pendant 2 heures, pour assurer la saponification de l'éther non transformé, on ajoute un peu d'alcool pour tout dissoudre et l'on verse dans un grand excès d'eau, chargée de chlorure de calcium et chauffée vers 50°.

Le lendemain, le précipité est reçu sur un filtre, lavé, essoré entre des plaques de plâtre et desséché dans le vide sec. Quand le précipité a pris un poids constant, on le pulvérise et l'épuise par l'éther à froid. L'éther filtré, distillé, laisse un résidu cristallin que l'on purifie par cristallisation dans l'alcool, celui-ci en refroidissant dépose des lamelles cristallines de l'alcool cherché.

DOSAGE DE L'IODE. — L'iode a été dosé dans les éthers iodhy-

(1) BOUVAULT et BLANC, *Comptes rendus Acad. Sc.*, t. 137, p. 60.

driques, par le procédé à la chaux et par la méthode de MM. Baubigny et Chavanne.

1^o *Procédé à la chaux.* — 300^{mg} environ du produit bien desséché, pulvérulent, sont introduits dans un petit tube à essai, de diamètre assez faible pour pouvoir entrer dans le tube à combustion. Le petit tube ainsi chargé, ayant séjourné dans le vide sec jusqu'à poids constant, est pesé, puis son contenu transvasé dans le tube à combustion, en y faisant pénétrer en partie le petit tube, dont la paroi interne retient encore une trace de cristaux; une seconde pesée donne, par différence, le poids de matière prélevé.

Celle-ci est mélangée avec la chaux vive, puis la combustion est faite comme d'habitude.

La chaux étant éteinte, on ajoute, en refroidissant, un léger excès d'acide nitrique pur étendu au tiers. On a soin, avant d'atteindre la saturation, d'ajouter une solution d'anhydride sulfureux qui empêche la mise en liberté de l'iode par l'acide nitrique. L'iode étant précipité à l'état d'iodure d'argent, on recueille celui-ci dans un creuset de Gooch.

2^o *Méthode de MM. Baubigny et Chavanne.* — L'éther iodhydrique est pesé dans un tube de verre de 12^{mm} de diamètre et 15^{mm} de hauteur fermé à une extrémité, représentant une sorte de petite capsule, que l'on tare. Le tube est porté à l'étuve, l'iodure fond et, par refroidissement, adhère fortement au verre. On pèse. La petite capsule est introduite dans le mélange oxydant (acide sulfurique, bichromate de potassium, nitrate d'argent) à froid.

On chauffe, en plongeant le ballon dans l'eau chaude, et, quand la réaction commence, on le plonge dans l'eau froide, pour modérer la réaction; lorsqu'elle est terminée, on chauffe à 150° environ, puis on continue comme d'habitude : le liquide refroidi est versé dans l'eau froide, le ballon et la petite capsule de verre sont lavés; on ajoute un léger excès de bisulfite de sodium, l'iodate est transformé en iodure d'argent; après repos dans l'obscurité, l'iodure est reçu dans un creuset de Gooch.

Le point délicat de cette méthode est l'oxydation du produit. Si elle se fait trop brusquement, il y a perte d'iode. Or, commencée, elle tend à s'accélérer très rapidement, c'est ce qui a lieu lorsqu'on

opère sur l'iodure nu. Quand il a été fondu dans un tube, l'attaque est ralentie parce que la quantité de réactif oxydant, en contact avec l'iodure dans le tube, est limitée; l'agitation renouvelle les surfaces; on est maître de cette agitation, il suffit donc de la modérer au début et de refroidir.

PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES. — La plupart des corps étudiés, notamment les termes les plus élevés, s'électrisent par le moindre frottement à tel point que lorsqu'on opère sur de petites quantités, il est difficile de les manipuler.

Les petites feuilles très légères formées par l'enchevêtrement des cristaux s'électrisent et adhèrent aux objets qui les touchent. On éprouve ainsi une grande difficulté à introduire dans un flacon quelques décigrammes de produit.

Nous avons souvent employé dans ce cas l'action des rayons X. En opérant dans un faisceau de ces rayons, les cristaux perdent leur charge électrique et ne restent plus adhérents au col du flacon, au papier, à la spatule, aux doigts.

CHAPITRE II.

Carbures saturés.

Au cours de ces recherches sur les alcools de cires, nous avons été amené à préparer quelques carbures saturés qui n'avaient pas encore été obtenus ou qui l'avaient été par une méthode différente, nous les passerons rapidement en revue.

Préparation. — Ils ont été préparés soit en réduisant par l'amalgame de sodium un éther iodhydrique en solution dans l'alcool absolu, soit en faisant agir le sodium sur un éther iodhydrique de façon à doubler le radical. Pour ce dernier cas, l'action du métal a été poursuivie dans du xylol maintenu en ébullition à reflux pendant plusieurs heures. Le xylol doit être purifié au préalable par ébullition prolongée sur du sodium.

Le produit de la réaction étant étendu de benzène chaud et filtré, le carbure cristallisait par refroidissement ou par addition d'alcool; il était purifié par des cristallisations dans le benzène qui dissout très bien à chaud et peu à froid les carbures de termes élevés.

Dans le xylol bouillant, le sodium se divise en fines gouttelettes, ce qui multiplie la surface d'action, mais l'ébullition se fait alors avec soubresauts.

Pour la préparation du carbure $C^{64}H^{130}$, le sodium nous a donné avec le xylol du commerce, à point d'ébullition voisin de 120° , un résultat à peu près nul. Nous avons essayé alors le potassium; celui-ci, à l'inverse du sodium, ne se divise pas dans le xylol bouillant, il reste en un globule unique qui roule au sein du liquide; le rendement fut encore médiocre; il fallut prolonger l'ébullition un grand nombre d'heures. Était-ce parce que la surface d'action du potassium était faible, ou parce que la température n'était pas assez élevée? Pour élever cette température, nous avons remplacé le xylol ordinaire par le xylol redistillé du commerce dont le point d'ébullition est 138° ; il a donné un bon résultat. Ce xylol est d'abord purifié par une ébullition prolongée sur le potassium. Un précipité brunâtre de potasse se forme, produit, sans doute, par une trace d'eau dissoute. Dans ce xylol, en ébullition, l'iodure de laccéryle réagit rapidement sur le potassium qui se recouvre immédiatement d'une couche blanchâtre, celle-ci, se séparant sous l'action du mouvement, forme un précipité blanc, très fin qui donne au liquide un aspect laiteux, il n'y a pas de soubresauts. La surface du globule de potassium reste toujours blanche, la réaction se produisant dès qu'un point de la surface tend à se libérer. Le volume du métal diminue progressivement et l'opération est terminée en quelques heures.

Propriétés. — Les carbures se distinguent par leur solubilité et leur point de fusion. La solubilité diminue à mesure que le poids moléculaire augmente; les premiers termes sont solubles dans l'alcool chaud, insolubles dans l'alcool froid. Les termes élevés ne se dissolvent pas dans l'alcool même chaud; dans le benzène, ils sont tous solubles à chaud, les premiers termes seulement le sont à froid.

Les points de fusion s'élèvent régulièrement avec le poids moléculaire. Nous donnons la courbe reliant ces points de fusion.

Octadécane $C^{18}H^{38}$. — Ce carbure a été obtenu par Krafft ⁽¹⁾

(1) F. KRAFFT, *Deutsch. chem. Gesellsch.*, 1882, p. 1703.

en réduisant l'acide stéarique par le phosphore et l'acide iodhydrique.

Ayant à notre disposition de l'iodure d'octadécyle, nous avons préparé ce carbure par l'action de l'amalgame de sodium sur l'iodure en solution dans l'alcool absolu.

L'alcool en se refroidissant laisse déposer quelques cristaux (P. F. 50°-52°), c'est le carbure double, l'hexatriacontane très impur, la liqueur alcoolique mère neutralisée, filtrée, est additionnée d'eau pour la ramener à 93°, un dépôt abondant se produit dont le point de fusion est 28°.

La liqueur mère, additionnée d'une nouvelle quantité d'eau, pour l'amener à 60°, donne un nouveau précipité, fondant à 27°,5. Ces deux précipités, réunis et purifiés par cristallisation dans l'alcool, donnent des cristaux fondant à 28°. Point de fusion trouvé par Krafft pour l'octadécane.

Hexacosane $C^{26}H^{54}$. — Nous l'avons obtenu en faisant agir, sur le sodium, un mélange d'iodure d'octyle normal et d'iodure d'octadécyle. Ce dernier est dissous dans 4 fois son poids d'iodure d'octyle, et le mélange, additionné d'un morceau de sodium, est porté à l'ébullition; l'iodure d'octyle se décomposant légèrement, on ajoute un volume égal de xylol et, après une heure d'ébullition, quand la présence de l'iodure de sodium produit des soubresauts, un nouveau volume de xylol. Après 4 heures, on arrête. On traite par 4^{vol} de benzène et filtre à chaud. La solution filtrée, additionnée de son volume d'alcool à 95°, donne un premier précipité n° 1 fondant à 61°-64°. La liqueur mère, augmentée d'un nouveau volume d'alcool, fournit un second précipité n° 2 fondant vers 50°, enfin, l'évaporation du dissolvant filtré, abandonne un troisième produit n° 3, fondant vers 48°.

Le premier précipité dissous dans 50 parties de benzène chaud donne par refroidissement des cristaux fondant à 75°: c'est le carbure en C^{30} . Le benzène distillé laisse un résidu fondant vers 50°; on le réunit aux précipités n°s 2 et 3 et l'on traite le tout par l'alcool à 99°. La dissolution est complète à chaud et, par refroidissement, dépose des cristaux fondant à 55°,5-56°.

L'alcool filtré donne par évaporation un résidu fondant à 17°: c'est le carbure $C^{16}H^{34}$ (P. F. 18°).

Quant au corps fondant à $55^{\circ},5-56^{\circ}$, on le purifie par quatre cristallisations dans l'alcool à 99° . Le point de fusion est 56° à la seconde et $55^{\circ},25-56^{\circ},5$ aux deux autres. Ce corps est le carbure $C^{26}H^{54}$. Il se présente en lamelles solubles à froid dans le benzène et, seulement à chaud, dans l'alcool.

Julius Petersen ⁽¹⁾ a obtenu ce même carbure (P. F. $56^{\circ},6$) en électrolysant le myristate de potassium.

Heptacosane $C^{27}H^{56}$. — Ce carbure a été trouvé dans la cire d'abeilles ⁽²⁾ à côté de l'hentriacontane par Schwalb.

F. Krafft ⁽³⁾ l'a préparé en réduisant, par le phosphore et l'acide iodhydrique, le chlorure $C^{27}H^{54}Cl^2$, obtenu en partant de la myristone $(C^{13}H^{27})^2CO$ provenant elle-même de la distillation sèche du myristate de baryum.

L'heptacosane fond à $59^{\circ},5$.

Carbure correspondant à l'alcool cérylique : hydrure de céryle. — L'iodure de céryle (P. F. 59°), en solution dans l'alcool absolu, traité par l'amalgame de sodium, dépose par refroidissement des cristaux; ceux-ci lavés à l'eau et desséchés sont dissous dans 50 parties de benzène chaud, qui, en refroidissant, donnent quelques cristaux fondant vers 93° . C'est le dicéryle impur. Le benzène filtré est additionné de son volume d'alcool à 95° , ce qui produit un précipité A (P. F. $59^{\circ},5-60^{\circ}$), puis la liqueur mère, additionnée d'une nouvelle quantité d'alcool, donne naissance à un nouveau précipité B (P. F. $59^{\circ}-59^{\circ},5$), le liquide séparé laisse à l'évaporation un résidu (P. F. $56^{\circ},5-56^{\circ},9$); A et B sont réunis et purifiés par de nouvelles cristallisations dans 100 parties d'un mélange de 1 de benzène pour 2 d'alcool à 95° . Par refroidissement, de belles lamelles se déposent, elles fondent à $59^{\circ},5$.

L'hydrure de céryle fond donc à la même température que l'heptacosane.

Le point de fusion de l'hydrure de céryle est sensiblement le

⁽¹⁾ J. PETERSEN, *Z. F. Electrochem.*, t. XII, p. 141.

⁽²⁾ SCHWALB, *Ann. Chem.*, t. 233, p. 117; *Bull. Soc. chim.*, 1887, p. 583.

⁽³⁾ F. KRAFFT, *D. chem. Ges.*, t. XV, p. 1713.

même que celui de l'iodure, mais leurs propriétés sont différentes. La solubilité du carbure est moindre et il ne renferme pas d'iode, tandis que la présence de ce métalloïde est facile à constater dans la moindre trace de l'iodure, en chauffant avec un peu de chaux sodée, puis après refroidissement ajoutant un peu d'acide nitrique et de chloroforme, ce dernier se colore en violet.

Triacontane $C^{30}H^{62}$. — Nous avons obtenu ce carbure en partant de l'acide palmitique pur.

En effet, l'iode réagit sur le palmitate d'argent suivant l'équation ⁽¹⁾



donnant de l'iodure d'argent, de l'anhydride carbonique et le palmitate de l'alcool immédiatement inférieur.

Ce palmitate de pentadécyle fournit par saponification l'alcool pentadécylique que l'on transforme en éther iodhydrique. Enfin ce dernier doublant son radical, sous l'action du sodium, par le procédé de Wurtz, produit le carbure cherché.

Nous avons indiqué au Chapitre IV la préparation du palmitate d'argent pur, et dans les Chapitres III et V comment nous avons obtenu l'alcool pentadécylique et son iodure.

L'iodure chauffé avec du sodium donne le carbure cherché.

Celui-ci se dépose par refroidissement du dissolvant. On le purifie par de nouvelles cristallisations dans le benzène. Les traces de carbures en C^{15} qui ont pu prendre naissance restent dans la benzine mère.

Le triacontane ainsi obtenu se présente en écailles brillantes, fusibles à $65^{\circ},6-66^{\circ}$, peu solubles à froid et très solubles à chaud dans le benzène, peu solubles dans l'alcool même à chaud.

La détermination de son poids moléculaire par la cryoscopie dans la naphthaline a donné $432-421,8-401$, moyenne $418,3$ (théorie 422).

Un carbure de cette formule (point de solidification $65^{\circ},5$) a été isolé de diverses plantes ⁽²⁾ et un autre (P. F. $66^{\circ},1$) des produits d'électrolyse du palmitate de potassium ⁽³⁾.

⁽¹⁾ SIMONINI, *Mon. f. Chem.*, t. XIII, p. 320-326.

⁽²⁾ KLOBB, J. GARNIER et R. EHRWEIN, *Bull. Soc. chim.*, 1910, p. 940.

⁽³⁾ JULIUS PETERSEN, *Z. F. Electrochem.*, t. XII, p. 741.

Hentriacontane $C^{31}H^{64}$. — L'iodure de myricyle (P. F. 69°) en solution dans l'alcool absolu chaud, additionné d'un dixième de benzène, est traité par l'amalgame de sodium; après 1 heure d'ébullition, on décante le liquide qui dépose immédiatement des lamelles hexagonales (liqueur alcaline). Les cristaux sont dissous dans le benzène, la solution opalescente (trace de soude) est filtrée et par refroidissement donne des cristaux en losange. Ce n'est pas le carbure cherché, mais un mélange de celui-ci et du carbure de formule double. Pour les séparer on dissout le mélange dans 700 fois son poids de benzène chaud, on refroidit, il se dépose des cristaux du carbure $C^{62}H^{120}$ impur; la benzine mère additionnée de son volume d'alcool à 96° donne un précipité chatoyant qui se redissout par la chaleur et se dépose en refroidissant sous forme de lamelles losangiques de 120° très régulières. Ces lamelles, examinées avec un grossissement de 480 diamètres, paraissent atteindre 3^{cm} à 4^{cm} de longueur; elles ont donc environ 0^{mm},1. Leur point de fusion est 69° (bloc Maquenne).

Ce corps est le carbure $C^{31}H^{64}$, l'iodure de myricyle non transformé se trouve dans la benzine mère de la première cristallisation, d'où l'alcool le précipite.

Un carbure de même formule a été préparé par Krafft (1) en partant de la palmitone $(C^{15}H^{31})^2CO$, qu'il a transformée en chlorure et celui-ci a été réduit par l'hydrogène (P. et HI à 240°); il lui attribue le point de fusion 68°,1. M. Schwalb (2) a retiré de la cire d'abeilles ce même carbure saturé normal; il lui donne le point de fusion 66°,5-67°.

Dotriacontane $C^{32}H^{66}$. — Ce carbure a été préparé par Lebedew (3), Sorabji (4), et Krafft (5), avec l'iodure d'hexadécyle $C^{16}H^{33}$ I. Il fond à 70°,5.

Nous avons obtenu un carbure fondant au même point (70°,5) en réduisant par l'amalgame de sodium l'éther iodhydrique du laccérol de la gomme laque.

(1) KRAFFT, *D. chem. Ges.*, t. XV, p. 1714.

(2) SCHWALB, *Ann. Chem.*, t. 235, p. 117.

(3) LEBEDEW, *Journal der Prussischen chemischen Gesellschaft*, t. XVI, (2), p. 299.

(4) SORABJI, *Journal of the Chemical Society*, t. XLVII, p. 39.

(5) KRAFFT, *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XIX, (2), p. 219.

Dans ce but, on fait agir l'amalgame sur l'iodure de laccéryle dissous dans un mélange à volumes égaux de benzène et d'alcool, chauffé à reflux au bain-marie. L'opération est terminée au bout de quelques minutes.

Par refroidissement, l'iodure de sodium reste en solution, des cristaux se déposent, ils sont souillés d'une trace du carbure de formule double; pour les séparer, il suffit de les traiter par le benzène froid qui ne dissout pas le carbure en C^{64} . Le benzène filtré donne, par addition de son volume d'alcool à 95°, un précipité de cristaux chatoyant, fondant à 70°,5; de nouvelles cristallisations ne changent pas le point de fusion. C'est le carbure $C^{32}H^{64}$ presque insoluble dans l'alcool bouillant; peu soluble à froid, très soluble à chaud dans le benzène. Il se présente en lamelles losangiques dont les angles paraissent être 60° et 120°.

Les lamelles, qui se déposent par refroidissement de sa solution dans l'alcool absolu, contenant un peu de soude, ont la forme d'hexagones réguliers. Nous avons souvent constaté cette influence de la réaction alcaline du milieu.

Nous avons préparé ce même carbure en partant de l'acide palmitique. Celui-ci a été réduit par le procédé Bouvault et Blanc. L'alcool cétylique obtenu (P. F. 49°) a été transformé en iodure (P. F. 23°) et celui-ci par le sodium en carbure ($C^{16}H^{32}$)² semblable au précédent.

Tétratriacontane $C^{34}H^{70}$. — Le stéarate d'argent donne par la méthode de Simonini l'alcool heptadécylique dont l'iodure traité par le sodium se transforme en carbure saturé, $C^{34}H^{70}$.

L'iodure d'heptadécyle (voir p. 66) est dissous dans 10 parties de xylol que l'on chauffe à l'ébullition au contact d'un excès de sodium; après quelques heures d'ébullition, on ajoute du benzène et de l'alcool; par refroidissement, des cristaux se déposent, on les lave à l'alcool et les purifie ensuite par cristallisations dans le benzène.

Le carbure $C^{34}H^{70}$ se présente en écailles très brillantes (P. F. 73°,2).

Cryoscopie moyenne : 474 (théorie : 478).

J. Petersen a obtenu ce même carbure (P. F. 72°,9) par électrolyse du stéarate de potassium.

Hexatriacontane $C^{36}H^{74}$. — Nous avons préparé ce carbure en traitant l'iodure d'octadécyle par le sodium.

L'alcool octadécylique obtenu par réduction de l'acide stéarique (voir p. 25) a été transformé en éther iodhydrique (P. F. 33^o,5) (voir p. 66), et celui-ci, chauffé avec du sodium, au sein du xylol à l'ébullition pendant 6 heures; le résultat de la réaction additionné de benzène et d'alcool, neutralisé et filtré, a donné par refroidissement des cristaux que l'on a purifiés par de nouvelles cristallisations dans le benzène. Ce sont des lamelles brillantes (P. F. 76^o), très solubles à chaud et peu à froid dans le benzène, presque insolubles dans l'alcool.

Poids moléculaire trouvé par la cryoscopie dans la naphtaline: 508 (théorie: 506).

Ce carbure n'avait pas encore été obtenu.

Dicéryle ou tétrapentacontane $C^{54}H^{110}$. — Nous l'avons préparé d'abord par l'action du sodium, puis par l'action du potassium sur l'iodure de céryle en solution dans le xylol. L'ébullition a été maintenue 20 heures; dans les deux cas, on a obtenu un corps fondant à 95^o, le rendement a été meilleur avec le potassium. Le produit de la réaction est traité par le benzène; le liquide filtré abandonne par refroidissement des cristaux que l'on purifie par de nouvelles cristallisations dans le benzène.

Dans la première eau mère, il reste une petite quantité d'iodure de céryle (P. F. 59^o) qui n'a pas été transformé.

Le dicéryle fond à 95^o.

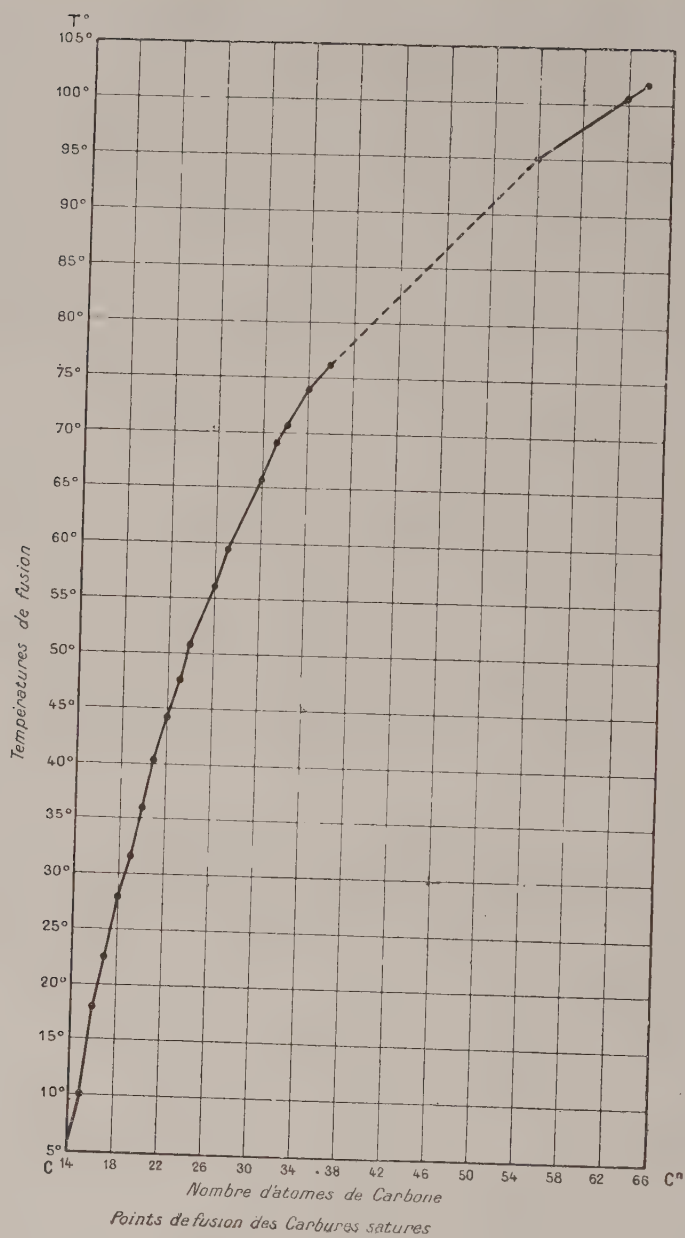
Hexacontane $C^{60}H^{122}$. — Ce carbure n'a pas été obtenu, pensons-nous; celui décrit par MM. C. Hell et C. Hägele ⁽¹⁾ répondrait à la formule $C^{62}H^{126}$.

Dimyricyle ou dohexacontane $C^{62}H^{126}$. — Nous l'avons préparé par l'action prolongée du potassium sur l'iodure de myricyle en solution dans le xylol bouillant à 138^o.

Il est insoluble dans l'alcool, soluble à chaud dans le benzène. Son point de fusion est à 100^o,5.

MM. Carl Hell et C. Hägele ⁽¹⁾ ont préparé ce carbure en partant de l'alcool de la cire de Carnauba.

⁽¹⁾ *Berichte*, t. I, 1889, p. 502.



Ils lui attribuaient la formule $C^{60}H^{122}$ puisqu'ils admettaient, pour l'alcool myricique, celle de $C^{30}H^{62}O$.

Dilaccéryle ou tétrahexacontane $C^{64}H^{130}$. — L'action du sodium sur l'iodure de laccéryle en solution dans le xylol ayant donné un rendement insignifiant, nous avons essayé l'action du sodium sur l'iodure seul chauffé à 130° , puis la poudre fine de cuivre métallique; le résultat n'étant pas satisfaisant, nous avons essayé le potassium sur l'iodure en solution dans le xylol (P. E. 138°) qui a donné un bon résultat (voir p. 15).

Après 6 heures d'ébullition à reflux, le produit, additionné de benzène bouillant, est jeté sur un filtre; on ajoute, au liquide filtré, son volume d'alcool absolu, ce qui donne un précipité gélatineux; celui-ci est purifié, par une série de cristallisations dans le benzène, jusqu'à ce que la liqueur mère ne précipite plus par un excès d'alcool. On obtient ainsi des cristaux insolubles dans le benzène à froid et fondant à 102° ; cinq nouvelles cristallisations dans le benzène ne modifient pas le point de fusion; c'est le carbure saturé cherché, il est insoluble dans l'éther et l'alcool, soluble dans le chloroforme à chaud. Les cristaux se présentent en lamelles échelonnées comme les octaèdres de silicium.

Ce corps représente le terme le plus élevé, que l'on connaisse, dans la série des carbures saturés.

CHAPITRE III.

Alcools.

Les alcools dont il sera question peuvent être rangés en deux groupes :

1^o Les alcools qui ont été préparés avec les acides palmitique et stéarique pour obtenir des carbures de comparaison :

Alcool pentadécyclique ou pentadécanol.....	$C^{15}H^{32}O$
» hexadécyclique ou hexadécanol.....	$C^{16}H^{34}O$
» heptadécyclique ou heptadécanol.....	$C^{17}H^{36}O$
» octadécyclique ou octadécanol.....	$C^{18}H^{38}O$

2^o Les alcools de cires qui ont fait particulièrement l'objet de

nos recherches et qui constituent les termes les plus élevés, actuellement connus de cette série :

Alcool cérylique ou heptacosanol.....	C ²⁷ H ⁵⁶ O
» myricique ou hentriacontanol.....	C ³¹ H ⁶⁴ O
» laccérolrique ou dotriacontanol.....	C ³² H ⁶⁶ O

Alcool pentadécyclique C¹⁵H³²O. — Alcool déjà obtenu par Simoni (voir p. 11). Nous l'avons préparé par sa méthode. Le palmitate de pentadécyle, fondant à 55°,5, est saponifié par une solution alcoolique de potasse, le précipité que donne CaCl² est épuisé à l'éther. L'éther distillé abandonne l'alcool pentadécyclique ; on le purifie par cristallisations dans l'alcool, que l'on étend d'eau pour le ramener à 45°. Il se présente en lamelles fondant à 44°.

Alcool hexadécyclique (alcool cétylique ou éthalique). — Alcool retiré du blanc de baleine par Chevreul (1). Heintz (2) qui l'a étudié a reconnu que cet alcool renfermait un homologue supérieur, l'alcool octadécyclique. Il se fonde sur ce fait que, grâce à sa méthode de séparation des acides gras, par précipitation fractionnée à l'acétate de baryte, il a pu séparer de l'acide éthalique, de Dumas et Stas, les deux acides palmitique et stéarique.

Krafft (3) a repris l'étude de cet alcool retiré du blanc de baleine et il a montré qu'il renfermait 4 à 5 pour 100 d'alcool octadécyclique. Pour cela il transforme l'alcool en éther acétique et sépare les deux acétates par distillation fractionnée dans le vide.

Nous avons essayé la préparation d'une assez grande quantité d'éthal par la méthode de Krafft, l'alcool obtenu n'était pas aussi bien cristallisé que celui que nous a donné la méthode de MM. Bouvault et Blanc, appliquée à l'acide palmitique pur. La raison est peut-être dans ce fait que nous n'avons pas pu pousser le vide aussi loin que le faisait Krafft.

L'alcool cétylique se présente en belles lamelles (P. F. 49°).

Alcool heptadécyclique C¹⁷H³⁶O. — L'alcool heptadécyclique n'a pas encore été obtenu, pensons-nous. On connaît un alcool de

(1) CHEVREUL, *Recherches sur les corps gras*, 1823, p. 171.

(2) HEINTZ, *Poggend. Ann.*, t. LXXXIV, p. 232; t. LXXXVII, p. 553.

(3) KRAFFT, *D. chem. Ges.*, t. XVII, p. 627.

même formule brute, mais sa constitution est toute différente, c'est le dioctyle carbinol $(C^8H^7)^2$ CHOH fondant à $60^{\circ}, 6-61^{\circ}$.

Pour préparer l'alcool heptadécylique, nous avons saponifié son éther stéarique obtenu par la méthode de Simonini (voir p. 70). Le stéarate d'heptadécyle se présente en lamelles cristallines fondant à $64^{\circ}, 7$; on le saponifie par une solution alcoolique de potasse (alcool à $96^{\circ}, 200$; KOH, 10; produit, 30g; ébullition, 6 heures). On précipite dans un excès de $CaCl^2$. Le savon calcaire lavé, desséché, est épuisé par l'éther. Celui-ci, par distillation, abandonne un résidu que l'on reprend par l'alcool fort, puis on ajoute de l'eau pour le ramener à 65° .

L'alcool heptadécylique se présente en écailles nacrées fondant à 54° , soluble à froid dans l'éther et dans l'alcool absolu, insoluble à froid dans l'alcool à 65° , qui le dissout à chaud, ce qui permet une purification.

Alcool octadécylique. — Il existe en petite quantité dans le blanc de baleine (Krafft) à l'état d'éther, il a été retiré de cette cire par distillation, fractionnée dans le vide, de l'acétate d'éthyl.

Krafft l'a encore préparé en réduisant l'aldéhyde stéarique.

Nous l'avons obtenu par la méthode de MM. Bouvault et Blanc ⁽¹⁾ appliquée à l'acide stéarique



Pour cela, 83g d'acide stéarique pur (provenant de la purification de 100g d'acide, dit *pur* du commerce), sont dissous dans 160^{cm³} d'alcool absolu; on fait passer dans la solution un courant de HCl sec pendant trois quarts d'heure en chauffant progressivement; au bout de 20 minutes, le liquide se trouble, puis se divise en deux couches. Le lendemain, des cristaux blancs forment un gâteau sur-nageant un liquide jaunâtre, fumant à l'air. Le liquide, étendu d'eau, donne un précipité que l'on réunit aux cristaux, on lave à l'eau chaude.

Le produit séparé de l'eau est mis en dissolution dans 100^{cm³} d'alcool à 99° . On maintient en contact avec de la poudre de marbre blanc à 25° . 24 heures après on filtre à 25° et refroidit le liquide;

(1) BOUVAULT et BLANC, *Comptes rendus Acad. Sc.*, t. 137, p. 60.

des cristaux se déposent, que l'on recueille sur un filtre à la trompe. On les dessèche dans le vide sulfurique. Ils pèsent 76^g et fondent à 33°. On applique sur cet éther stéarique la réaction de MM. Bouvaut et Blanc.

Les 76^g sont dissous dans 300^{cm³} d'alcool absolu, dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, on ajoute à froid 33^g,5 de sodium propre qui réagit violemment et le produit se prend bientôt en masse, on chauffe au bain de CaCl², le liquide s'éclaircit et après 6 heures le sodium a complètement disparu; on ajoute alors 50^{cm³} d'eau, il se forme un précipité abondant, on maintient l'ébullition pendant 2 heures. On ajoute 200^{cm³} d'alcool à 85°, tout finit par se dissoudre, on verse alors dans 4^l d'eau tenant en solution 160^g de CaCl² et chauffée vers 50°. Le lendemain, le précipité est reçu sur un filtre lavé, essoré entre plaques de plâtre et desséché dans le vide sec.

Quand le précipité a pris un poids constant, on le pulvérise et l'épuise par l'éther à froid. L'éther filtré, distillé, laisse un résidu cristallin que l'on purifie par des cristallisations dans l'alcool à 80°. Par refroidissement, celui-ci abandonne de belles lamelles fondant à 58°,5, c'est l'alcool octadécylique.

L'obtention de ces quatre alcools avec les acides palmitique et stéarique ne nous a donné aucune peine, grâce à la méthode de Simonini et à celle de MM. Bouvaut et Blanc.

Il n'en a pas été de même des alcools du second groupe : alcools cérylique, myricique et laccérolique, qui nous ont retenu fort longtemps.

Alcool cérylique. — Brodie ⁽¹⁾ a retiré de la cire d'abeilles l'acide cérotique auquel il attribuait la formule C²⁷H⁵⁴O² (P. F. 78°) et de la cire de Chine, ce même acide combiné à l'alcool correspondant C²⁷H⁵⁶O, l'alcool cérylique (P. F. 79°).

Depuis, cet alcool a été rencontré dans différents produits ⁽²⁾,

⁽¹⁾ BRODIE, *Liebigs Annalen der Chem.*, t. LXVII, 1848, p. 180.

⁽²⁾ D'après Beilstein : A l'état d'éthers dans la cire d'opium (HESSE, *Ber.*, t. III, p. 637); dans le suint de mouton (BUISINE, *Bull. Soc. chim.*, t. XLII, p. 201); dans le lin (CROSS BEVAU, *Ibid.*, t. LVII, p. 189).

Dans les fleurs de *Tagetes Glaudulifera (argentini)* (HESSE, *Ann.*, t. 276, p. 87);

en particulier dans la cire d'abeilles où il accompagne l'alcool myricique et dans la cire de gomme laque.

La valeur des poids moléculaires de ces deux corps (alcool cérylique et acide cérotique) a été discutée.

En effet, l'analyse organique ne permet pas seule de choisir entre les formules en C^{25} , C^{26} , C^{27} , pour lesquelles les différences en C pour 100 sont de l'ordre des erreurs d'analyse :

	$C^{25}H^{52}O.$	$C^{26}H^{54}O.$	$C^{27}H^{56}O.$
C pour 100.....	81,52	81,67	81,81
Différences...	0,15	0,14	
H pour 100.....	14,13	14,136	14,141
Différences...	0,006	0,005	

De plus, la purification de ces corps est difficile.

Nous avons pensé que le dosage de l'iode dans l'éther iodhydrique de l'alcool cérylique pourrait apporter un argument important dans cette discussion.

Les quantités d'iode pour 100 des trois iodures en C^{25} , C^{26} , C^{27} sont 26,569, 25,813, 25,098, ce qui représente des différences de 0,756 et 0,715 pour 100, plus grandes que les erreurs d'expérience.

D'autre part, les éthers iodhydriques, des alcools supérieurs, sont facilement obtenus à l'état de pureté et leur stabilité est grande, comme nous avons pu le constater sur plusieurs d'entre eux.

Nous avons préparé l'alcool cérylique par saponification de la cire de Chine.

Saponification de la cire de Chine. — On chauffe à reflux 24^g de cire de Chine purifiée, fondant à 84°, avec 60^{cm³} d'alcool contenant 12 pour 100 de KOH ⁽¹⁾ et 60^{cm³} de benzène; au bout de quelques minutes d'ébullition, le liquide est homogène; on chauffe pendant 3 heures, on ajoute 1^l d'alcool à 95° et, dans le liquide bouillant, 60^{cm³} d'une solution alcoolique de $CaCl_2$ (0^g,179 par centimètre cube).

dans la graisse de laine (DARMSTADTER LIFSCHUTZ, *Ber.*, t. XXIX, p. 2898, et t. XXXI, p. 99 et 102).

Un alcool de même formule, $C^{27}H^{56}O$ fondant à 76°, se trouve d'après Sturcke (*Ann.*, t. 223, p. 293) dans la cire de Carnauba.

(¹) Si l'on emploie la soude, le sel est gélatineux, beaucoup moins soluble dans l'alcool chaud que le sel de potassium.

Après quelques minutes d'ébullition, on filtre à chaud. Le cérotate de calcium reste sur le filtre.

Par refroidissement, l'alcool cérylique cristallise; on agite ces cristaux avec un excès d'eau, essore puis dessèche. Le produit pèse 11^g; dissous dans le benzène chaud, il donne une solution troublée par la présence d'un peu de sel de calcium, que l'on élimine par filtration à chaud. L'alcool cérylique cristallise par refroidissement (P. F. 79°). De nouvelles cristallisations l'amènent au point de fusion 79°,5-80°. Il est en lamelles losangiques, très peu soluble dans l'alcool froid, assez soluble à chaud; un peu soluble dans le benzène à froid, beaucoup plus à chaud. Sa solubilité dans les dissolvants est moindre que celle des alcools précédents, elle est plus grande que celle des alcools myricique et laccérolique.

Pour déterminer son poids moléculaire, nous l'avons transformé en éther iodhydrique (voir p. 67) dans lequel le dosage de l'iode a donné 24,98; 25,07 (moyenne 25 pour 100)

	Pour les iodures		
	$C^{25}H^{51}I.$	$C^{26}H^{53}I.$	$C^{27}H^{55}I.$
La quantité d'iode calculée est...	26,569	25,813	25,098

C'est donc la formule C^{27} qui paraît la plus vraisemblable.

L'iodeure de céryle transformé en carbure saturé par l'amalgame de sodium donne un carbure fondant à 59°,5.

Or, 59°,5 est précisément le point de fusion trouvé par Krafft pour un carbure dont la formule ne saurait être autre que $C^{27}H^{56}$, tandis que le carbure $C^{26}H^{54}$ fond à 56°,5. Ces deux observations concordent donc avec la formule $C^{27}H^{56}O$, celle de Brodie.

Alcool myricique $C^{31}H^{64}O$.— L'alcool myricique ⁽¹⁾ a été découvert par Brodie dans la cire d'abeilles ⁽²⁾. Il l'obtint par saponification de la myricine et purification par cristallisations dans l'éther. Il lui attribuait la formule $C^{30}H^{62}O$ et le point de fusion 85°.

⁽¹⁾ Brodie a donné à cet alcool et à l'acide provenant de son oxydation le même nom *mélissique*; depuis, la plupart des auteurs ont conservé ce nom pour l'acide et adopté celui de *myricique* pour l'alcool. D'ailleurs Brodie avait appelé *myricine* la partie de la cire insoluble dans l'alcool chaud, qui est le palmitate de myricyle.

⁽²⁾ BRODIE, *Ann. der Chemie u. Pharm.*, t. LXXI, p. 145.

Story-Maskelyne ⁽¹⁾ a retiré de la cire de Carnauba une substance qu'il a considérée comme identique à l'alcool de Brodie, bien que son point de fusion fût 88°; il pensa que la formule était plutôt $C^{31}H^{64}O$.

Von Piverling ⁽²⁾, étudiant la cire de Carnauba, confirma l'observation de Story-Maskelyne, mais il trouva le point de fusion 85° ⁽³⁾.

Schwalb ⁽⁴⁾ a fait porter ses recherches sur les matières neutres de la cire d'abeilles; il a vu qu'elles étaient formées par le mélange de carbures saturés et d'alcools univalents, parmi ceux-ci l'alcool myricique, auquel il attribue la formule $C^{31}H^{64}O$ au lieu de $C^{30}H^{62}O$ admise par Brodie.

En 1888, MM. Benedikt et Ulzer ⁽⁵⁾ ont signalé la présence de

⁽¹⁾ STORY-MASKELYNE, *Journ. Chem. Soc. London*, 2, t. VII, p. 87.

⁽²⁾ L. VON PIVERLING, *Liebig's Ann. Chem.*, t. 183, p. 344; *Bull. Soc. chim.*, t. XII, 1869, p. 382.

⁽³⁾ On peut se demander si Story-Maskelyne et von Piverling ont opéré sur deux produits ayant la même origine.

L'échantillon de cire de Carnauba que nous avons étudié lors de notre premier travail nous avait donné un alcool fondant à la température trouvée par Story-Maskelyne (88°).

Or, un nouvel échantillon de cire de Carnauba examiné depuis ayant donné un alcool fondant à 85°, nous l'avons purifié et obtenu un produit fondant à 87°. Il était donc intéressant de faire porter le même examen sur d'autres échantillons.

Deux fragments détachés des échantillons de cire de Carnauba de la collection de matière médicale de l'Ecole supérieure de Pharmacie de Paris, l'un étiqueté « cire de Carnauba du Brésil, collection Guibourt », l'autre « cire de Carnauba grise, *Copernica cerifera* », ont donné, par saponification, de l'alcool myricique. Les points de fusion des alcools, pris comparativement avec l'alcool de cire d'abeilles, ont été 87° et ceux des éthers acétiques 72°,5.

(Nous prions M. le professeur Perrot d'agréer nos remerciements.)

Les mêmes résultats furent obtenus avec quatre autres échantillons de cire de Carnauba (provenant les uns de la collection de l'Ecole des Sciences de Rouen, les autres fournis par MM. Poth Hill et C^{ie} de Londres), un jaune et un gris verdâtre de chaque origine.

Le premier échantillon d'alcool fondant à 88°, autrefois retiré de la cire de Carnauba, a été repris et purifié à nouveau, il a donné un alcool fondant à 87°. La présence d'une trace d'un sel de calcium était la cause de cette différence de 1° dans le point de fusion.

⁽⁴⁾ SCHWALB, *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 235, p. 106.

⁽⁵⁾ BENEDIKT et ULZER, *Monatshefte*, 1888, p. 579.

l'alcool myricique dans la cire de gomme laque avec le point de fusion 85°5.

MM. F.-B. Power et A.-H. Salway (1) ont trouvé en 1910, l'alcool myricique parmi les principes immédiats du trèfle incarnat. Ils lui donnent la formule $C^{31}H^{64}O$, comme Schwalb.

En même temps, que MM. Benedikt et Ulzer, nous étudions la cire de gomme laque (2) et en avons extrait un alcool que nous avons comparé à l'alcool de la cire de Carnauba et à celui de la cire d'abeilles, sans discuter leur formule.

La comparaison avec l'alcool de cire de Carnauba a montré immédiatement l'identité des deux corps.

Pour la cire d'abeilles, nous avons obtenu d'abord un alcool fondant à 85°, comme l'avait trouvé Brodie. Cet alcool oxydé donnait un acide à point de fusion 88°-89°, nombres de Brodie.

Cependant, en opérant sur plusieurs kilogrammes de cire d'abeilles, nous avons pu en extraire par des cristallisations en solutions très étendues dans le benzène et l'oxyde d'éthyle, une faible quantité d'un corps qui a donné des éthers fondant sensiblement aux mêmes points que ceux de l'alcool de laque, ce qui nous a fait conclure à leur identité.

Depuis, nous avons repris la question et cherché à déterminer les formules de ces alcools, non pas par la combustion qui est tout à fait insuffisante, car dans la composition centésimale de ces corps, les différences entre les quantités de carbone et d'hydrogène sont inférieures aux erreurs d'expérience :

	$C^{30}H^{62}O$.	$C^{31}H^{64}O$.	$C^{32}H^{66}O$.
C pour 100	82,19	82,30	82,40
Différences.....		0,11	0,10
H pour 100	14,155	14,159	14,163
Différences.....		0,004	0,004

mais par la transformation en éthers iodhydriques, corps très stables, bien cristallisés et dans lesquels les différences entre les quantités d'iode pour 100 sont supérieures aux erreurs de dosage :

(1) F.-B. POWER et A.-H. SOLWAY, *Chemical Society*, 3 février 1910; *The Pharm. J. and Pharmacist*, 1910, p. 183.

(2) GASCARD, *Thèse pour le diplôme de pharmacien supérieur*, Ecole supérieure de Pharmacie de Paris (Société d'éditions scientifiques, 1893).

	$C^{30}H^{63}I.$	$C^{31}H^{63}I.$	$C^{32}H^{63}I.$
I pour 100.....	23,175	22,597	22,048
Différences.....	0,578	0,549	

De plus, les éthers iodhydriques sont facilement transformés en carbures saturés que l'on peut comparer aux carbures obtenus par d'autres méthodes donnant leur formule.

Préparation de l'alcool myricique. — L'alcool myricique se trouvant dans la cire d'abeilles à l'état d'éther palmitique, la *myricine*, insoluble dans l'alcool, il semblerait logique de préparer d'abord, à l'état de pureté, cette myricine et de la saponifier. Pratiquement, la myricine est encore plus difficile à purifier que l'alcool myricique, séparé par une saponification globale.

Si l'on s'efforce d'isoler la myricine, l'alcool qu'elle donne par saponification fond vers 85° et n'est pas pur. Or, la purification est d'autant plus longue et plus pénible qu'on approche davantage du terme final. Il y a donc intérêt à saponifier directement la cire d'abeilles totale.

Cette saponification peut être faite de différentes manières. L'action d'une solution alcoolique chaude de potasse est le moyen classique; la myricine étant insoluble dans l'alcool, il faut prolonger l'ébullition; l'addition d'une faible quantité de benzène abrège beaucoup l'opération.

Pour séparer les produits neutres des acides résultant de cette saponification, on dispose encore de plusieurs moyens.

Berthelot versait le mélange dans une solution chaude de $CaCl^2$ prise en excès; le précipité, lavé puis desséché, était épuisé par l'éther qui ne dissout pas les sels de calcium. Le résidu abandonné par la distillation de la solution étherée, filtrée, est un mélange des alcools et des carbures.

Cette méthode donne de bons résultats, elle est applicable surtout quand on a en vue la préparation des alcools et des acides, mais elle demande beaucoup plus de temps que la suivante qui est de M. Alexandre Leys ⁽¹⁾. Cet auteur a eu, comme nous, l'idée d'ajouter du benzène à la solution alcoolique de potasse pour abréger la durée de la saponification, mais il est allé plus loin; il

(1) Alexandre LEYS, *J. Pharm. et Chim.*, 1912, t. V, p. 577.

teinté de jaune, fondant vers 70°. Les cristaux lavés sont bien blancs. Leur point de fusion est 85° environ.

Les cristaux ne renferment plus de matière colorante, ni de carbures. Ils sont formés par le mélange des alcools myricique et cérylique souillés d'une petite quantité de sels de calcium. Ils représentent 45 pour 100 environ des produits neutres de la cire.

Séparation des alcools myricique et cérylique. — Nous avons essayé bien des moyens pour séparer ces deux alcools : distillation dans le vide, cristallisations dans des dissolvants divers, des alcools ou de leurs éthers; nous opérons presque toujours sur le mélange débarrassé de matières colorantes par ébullition avec le noir animal, ou préparé par le procédé Berthelot, dans tous les cas ne renfermant plus de sels de calcium.

Ce sont les cristallisations fractionnées dans le benzène qui nous ont donné le meilleur résultat; elles sont applicables au produit obtenu précédemment, renfermant encore une trace de sels de calcium qui sera éliminé au cours de ces cristallisations, et elles dispensent de la décoloration au noir animal.

La proportion de 4^g de produit pour 100^{cm³} de benzène et la température de 30°, pour la séparation des cristaux, sont les conditions qui donnent les meilleurs résultats.

Afin d'obtenir une filtration à température fixe, sans refroidissement du dissolvant, nous opérons dans l'appareil décrit précédemment (p. 6).

Voici, à titre d'exemple, le résultat d'une opération portant sur 1^{kg} de cire d'abeilles.

La saponification a donné près de 500^g de produits neutres, qui, traités comme il est dit précédemment, ont fourni 210^g environ du mélange des deux alcools.

Dans cette opération on a divisé le produit en deux parties et l'on a pratiqué, sur chacune des deux moitiés, les manipulations suivantes, en utilisant une ampoule à robinet de 4^l :

1° Dissolution dans 4^l de benzène à chaud;

2° Filtration après 6 heures de séjour dans une étuve à 40°, soit A le produit séparé (1);

(1) Le produit A renferme la plus grande partie du sel de calcium qui s'était dissous jusqu'alors, il s'est déposé le premier et forme sur le tampon de coton

3° Le benzène, privé de A, est filtré à chaud au papier pour enlever le sel de calcium, puis maintenu 6 heures à 30°; il dépose de nouveaux cristaux B séparés à 30°;

4° Le filtrat maintenu 6 heures à 20° donne des cristaux C;

5° Enfin le benzène séparé de C et distillé laisse un résidu D. On obtient ainsi :

	Point de fusion.
A (19 ^g).....	85°-90°
B (51 ^g).....	82°, 5-83°, 5
C (21 ^g).....	81°, 5-82
D (11 ^g).....	77°

Sur la seconde moitié les mêmes opérations donnent A', B', C', D'.

Chacun de ces produits est repris par le benzène à chaud, et les solutions sont filtrées à 30° et 20° et distillées, on affecte des lettres *b, c, d* les produits obtenus, ce qui donne :

<i>A b</i>	<i>A c</i>	<i>A d</i>
<i>B b</i>	<i>B c</i>	<i>B d</i>
<i>C b</i>	<i>C c</i>	<i>C d</i>

Ces produits sont repris par le benzène chaud et les solutions filtrées à 30°, puis 20° et distillées; les cristaux seront représentés par les notations :

<i>A b²</i>	<i>A b c</i>	<i>A b d</i>
<i>A c b</i>	<i>A c²</i>	<i>A c d</i>
<i>B b₂</i>	<i>B b c</i>	<i>B b d</i>

et ainsi de suite, en réunissant les produits des séries A, B, C, D et A', B', C', D'.

Si nous suivons une seule de ces fractions, la plus importante B, nous obtenons :

une couche moins blanche que les cristaux qui la surmontent; la présence d'une petite quantité de sel de calcium dans ces cristaux étale leur température de fusion qui est trouvée allant de 85° à 90°.

	Poids.	Point de fusion		
		du produit filtré		
		à 30°.	à 20°.	du résidu.
Bb.....	35 ^g ,5	85°,5	»	»
Bc.....	11	»	85°	»
Bd.....	4,4	»	»	79°,5
Bb ² ou (Bb + B'b)b..	50	85°,5-85°,8	»	»
Bbc.....	10	»	83°,5-85°	»
Bbd.....	10	»	»	82°-83°,5
Bb ³	33	85°,8-86°	»	»
Bb ² c.....	11	»	85°-85°,5	»
Bb ² d.....	2,3	»	»	83°-83°,5
Bb ⁴	20	86°,25-86°,4	»	»
Bb ³ c.....	10,5	»	85°,2-85°,5	»
Bb ³ d.....	1,5	»	»	84°-84°,5
Bb ⁵	12	86°,3-86°,5	»	»
Bb ⁴ c.....	5	»	86°,1-86°,3	»
Bb ⁴ d.....	1,5	»	»	85° 85°,2
Bb ⁶ (2 ^e benzène).....	6	86°,7 86°,9	»	»
Bb ⁵ c.....	4	»	86°,1-86°,3	»
Bb ⁵ d.....	0,8	»	»	85°,2-85°,5
Bb ⁷ (1 ^{er} benzène).....	3,5	86°,8-87°	»	»
Bb ⁶ c.....	2	»	86°,6-86°,8	»
Bb ⁶ d.....	0,3	»	»	85°,5
Bb ⁸ (0 ^e ,5 benzène)....	2,3	86°,9 87°	»	»
Bb ⁷ c.....	0,9	»	86°,8 87°	»
Bb ⁷ d.....	0,2	»	»	86°,6 86°,8

Les points de fusion des trois fractions *b*, *c*, *d* se rapprochent de plus en plus pendant que celui de la fraction *b* s'élève lentement jusqu'à la température de 87° qui n'est pas dépassée et qui représente la température de fusion de l'alcool myricique pur.

Chacune des autres parties A, C, D donne des résultats analogues. On réunit les cristaux de même point de fusion et l'on recommence les fractionnements.

On a obtenu ainsi avec 1^{kg} de cire d'abeilles :

19,5	g de cristaux fondant à	87,0
14	»	86-87,
18	»	85-86,
27	»	84-85,
43	»	83-84,
22	»	82-83,
17	»	81-82,

soit

33 ^e ,5	fondant au-dessus de	86°,
105 ^e ,5	»	de 81° à 86°

et le reste

80^e environ, fondant au dessous de 81°.

Il y a lieu d'insister sur la présence de traces de sel de calcium qui modifie le point de fusion en l'élevant et l'étalant. Ce sel de calcium est d'abord en solution dans le benzène chaud chargé d'autres principes et traverse les filtres de papier. Puis il devient de moins en moins soluble à mesure que les cristallisations se multiplient de telle sorte qu'on obtient alors des solutions benzéniques qui ne sont pas absolument limpides.

Montrons ces faits par un exemple.

Un des mélanges précédents formé de $B'c + Bc + Ac$, représentant les points de fusion 84°,5-85°, 84°-85°, 84°,5-85°, soit Δ ce mélange, a été traité comme il est dit et a donné :

Δb	85,2-85,5	(fusion lente)
Δb^2	85,5-86	»
Δb^3	86,5-88	(fusion très lente)

La solution benzénique chaude n'est pas limpide. On filtre au papier à chaud.

Sur le filtre reste une trace de produit combustible contenant du calcium.

La solution benzénique filtrée, absolument limpide, laisse déposer des cristaux. P. F. 85°,9 — 86°,1, fusion très nette.

Ainsi la présence d'une trace d'un sel organique de calcium dans un produit fondant à 85°,9-86°,1 le fait fondre à 86°,5-88°. Ajoutons que l'on arrive très bien par l'expérience à reconnaître la présence de cette impureté rien qu'à la façon dont se fait la fusion.

Si l'on compare les aspects présentés par ces différents préci-

pités, tous cristallins au microscope, on constate que l'on peut les ramener à quatre types :

1^o Masses poreuses d'un blanc mat se brisant sous un léger effort avec un bruit sec comme un biscuit, cette masse frottée avec l'ongle devient brillante (*Cc* 81^o-82^o; *Cb* 83^o-83^o,5).

2^o Mêmes propriétés, mais la surface est cristalline et brillante (*Bc* 84^o-85^o; *Bbc* 83^o,5-85^o; *Ac* 84^o,5-85^o).

3^o Masses feutrées très brillantes, ayant l'aspect de la soie, se pulvérisant sous le doigt (*Bbc*³ 85^o,2-85^o,5; *Ab* 85^o-86^o,5; *Bbc*¹, 86^o,1-86^o,3).

4^o Produit pulvérulent, moins brillant que le précédent, dont les cristaux sont des losanges isolés 60^o-120^o ayant 0^{mm},1 de longueur environ.

La forme en losanges s'observe au microscope dès le point de fusion 85^o ; elle est alors difficile à voir. Tout d'abord les cristaux paraissent en grandes aiguilles flexueuses, mal définies, puis les aiguilles deviennent plus courtes et se groupent souvent autour d'une ligne courbe; elles sont alors formées de lamelles losangiques; il suffit pour s'en rendre compte de laisser évaporer le benzène de la préparation microscopique; à sec on distingue bien ces losanges dont la forme paraît s'évanouir si l'on mouille de benzène les cristaux. C'est que les indices de réfraction du benzène et des cristaux sont voisins. Quand la purification s'achève, les lamelles losangiques sont plus grandes, entières et se distinguent même dans le benzène, en même temps que ces lamelles tendent à s'isoler, elles cessent d'adhérer au récipient où se fait la cristallisation. Ainsi les caractères de pureté sont :

1^o Aspect pulvérulent des cristaux, sans que la cristallisation ait été troublée;

2^o Absence d'adhérence des cristaux au récipient;

3^o Aspect moins brillant que dans les cristallisations précédentes; l'aspect très brillant indique que l'on approche du terme de la purification;

4^o Fusion et solidification rapides se produisant à la même température et donnant un liquide très limpide;

5^o Les cristaux au microscope se présentent, en losanges 120^o, isolés.

Pour montrer l'intérêt qu'il y a à pratiquer les cristallisations dans le benzène à la température de 30°, nous rapporterons le résumé d'une série de cristallisations faites à la température du laboratoire qui a varié de 15° à 18°.

On a opéré sur 60g de produits neutres; les dissolutions ont été faites dans le benzène à chaud et les filtrations après refroidissement d'au moins 6 heures, la proportion de benzène a été de 30 pour 1 de produit dans les trois premières; de 60 pour 1 dans les 4^e, 5^e, 6^e et 7^e; de 500 pour 1 dans la 8^e et la 9^e; de 1000 pour 1 dans les 10^e et 11^e.

On constate après la 4^e cristallisation une chute dans la température de fusion des cristaux obtenus, cette chute correspond à la séparation, par filtration au papier à chaud, de la trace de sel de calcium entraîné, qui élevait le point de fusion en diminuant sa netteté.

La 8^e cristallisation a porté sur 2g de produit seulement.

Après la 7^e cristallisation, le produit obtenu pèse le tiers du produit brut du point de départ et la température de fusion est 84°,5-85°,5; après les quatre cristallisations suivantes les 2g sont réduits à 0,4, soit le $\frac{1}{5}$ de leur poids, ce qui ferait le $\frac{1}{15}$ des produits neutres et le point de fusion n'est encore que 85°,9-86°,2; quand on arriverait à 87°, il ne resterait plus de produit.

Numéro de la cristalli- sation.	Benzène pour 1g.	Produit dans						
		Cristaux.		Benzène mère.		Benzène de lavage.		T. filtration.
		Poids.	P. F.	Poids.	P. F.	Poids.	P. F.	
1.....	30	32 ^g	84 ^o -85 ^o	23 ^g	62,5 ^o	5 ^g	64 ^g	17 ^o
2.....	»	28	84,5-85,5	2,5	69,5	1,2	70	»
3.....	»	26,5	85 -85,5	0,8	70,5	0,5	71	15
4.....	60	24	86 -87	1,5	77	0,5	77,5	17
5.....	»	22	84,5-85	1	78,5	0,3	79,6	16,5
6.....	»	20,5	84,5-85,2	0,9	79-80	0,3	79,5-80,5	17
7.....	»	19	84,5-85,5	0,9	80	0,3	80,5	18
8.....	500	1	85 -85,8	0,87	83	0,17	83	18
9.....	»	0,8	85,5-86	0,35	83,2-84	0,02	84-85	18
10.....	1000	0,5	85,8-86,1	0,27	84,8	0,015	85,1	18
11.....	»	0,4	85,9 86,2	0,16	84,5-85	0,012	84	18

On voit avec quelle constance le point de fusion se tient aux environs de 85°.

Propriétés de l'alcool myricique. — L'alcool myricique, retiré de la cire d'abeilles, se présente en poudre cristalline blanche, brillante, formée de lamelles losangiques visibles au microscope. La petite diagonale divise ces losanges en deux triangles équilatéraux; leurs angles sont donc 60° , 120° . La solubilité dans l'alcool, l'éther, le benzène, le chloroforme est très faible à froid, très grande à chaud, surtout pour le benzène et le chloroforme.

Le produit ressemble absolument à l'alcool, retiré de la cire de gomme laque, que nous étudierons plus loin, sous le nom de *laccérol*, il en diffère par le point de fusion qui est de 2° plus bas (87° et 89° au bloc Maquenne).

Les éthers acétiques fondent à $72^{\circ},5$ et $74^{\circ},5$.

Ces deux alcools sont-ils bien deux espèces chimiques différentes? Pour l'établir, nous avons multiplié les expériences.

Le laccérol se trouve, dans la cire de gomme laque, éthérifié par son acide (laccéroïque), le laccéroate de laccéryle est insoluble dans l'alcool bouillant, ce qui permet de le purifier; il fond à 94° .

Nous avons donc essayé de préparer le composé correspondant avec l'alcool myricique. Pour cela, une partie d'alcool est oxydée et transformée en acide comme il est dit plus loin (p. 55), l'alcool fondu avec son acide est éthérifié par un courant de gaz H Cl. Le produit lavé à l'eau, desséché, cristallisé dans le benzène; est épuisé par l'alcool bouillant, dans un appareil Dupré.

Le point de fusion est $90^{\circ},5$ et ne s'élève pas, malgré les purifications employées (cristallisations dans le benzène pour renouveler les surfaces entre deux épuisements par l'alcool) ⁽¹⁾.

Le laccéroate de laccéryle étant insoluble dans l'acide acétique chaud, on a essayé aussi l'action de cet acide. Le point de fusion, après traitement par l'acide acétique bouillant et une nouvelle cristallisation dans le benzène, reste toujours à $90^{\circ},5$.

Dans ces purifications, nous avons constaté que la solubilité de l'éther myricyl-mélistique dans l'acide acétique chaud est plus grande que celle du produit de la laque et que sa solubilité dans l'alcool bouillant n'est pas nulle.

⁽¹⁾ 90° est aussi le point de fusion de l'acide mélistique, mais celui-ci est soluble dans l'alcool chaud.

Dans une seconde expérience, nous avons combiné l'alcool myricique avec l'acide laccéroïque; l'éther obtenu fondait à $92^{\circ},5$, tandis que l'éther laccéryl-laccéroïque fond à 94° . Les purifications prolongées n'ont pas permis d'élever le point de fusion au delà de $92^{\circ},5$.

Enfin, l'acide obtenu par oxydation fond à 90° pour l'alcool myricique, tandis qu'il fond à 95° pour le laccérol; 90° est le point de fusion trouvé par M. Marie pour l'acide mélissique. La différence est de 5° entre les points de fusion des acides, alors qu'elle n'est que de 2° entre ceux des alcools. Cela s'explique parce que les températures de fusion des alcools s'élèvent régulièrement avec les poids moléculaires, tandis que, pour les acides, les points de fusion sont oscillants, ceux des acides de formule C^{2n} étant plus élevés que ceux de formule C^{2n+1} . Or, nous verrons que l'alcool myricique appartient à cette dernière catégorie, sa formule étant $C^{31}H^{64}O$.

Nous avons encore essayé la distillation dans le vide pour purifier l'alcool myricique.

L'opération était faite dans un ballon dont le tube latéral était soudé sur le col très près de la sphère. On chauffait dans un bain métallique, le vide était fait par une pompe de M. Moulin, la pression descendait au-dessous de 1^{mm} de mercure. On laissait une rentrée d'air très faible dans le liquide, la température montait rapidement à 260° où la distillation se faisait bien ⁽¹⁾. On arrêtait l'opération quand il ne restait plus dans le ballon que le dixième environ du produit.

On a fait sur ce résidu les transformations précédentes, le point de fusion trouvé fut encore $90^{\circ},5$ et 92° et non pas 94° .

Ces différentes recherches montrent non seulement que l'alcool myricique est différent du laccérol de la gomme laque, mais que la cire d'abeilles ne contient pas ce dernier alcool.

Toutes ces expériences ont été poursuivies d'une part sur un échantillon de cire d'abeilles que M. Lecoq, professeur honoraire de l'École normale d'Évreux et vice-président de la Société

⁽¹⁾ Quand on pratique la distillation avec les produits neutres non purifiés, la matière colorante disparaît, elle est probablement oxydée à cette température.

d'Apiculture « *L'Abeille normande* », avait recueilli à notre intention dans une ruche à panier, et d'autre part sur de la cire d'opercules récoltée par M. Leçœur, apiculteur à Bihorel.

Formule de l'alcool myricique. — Ce qui précède montre que l'alcool myricique retiré de la cire d'abeilles est différent du laccérol de la cire de gomme laque. Ce dernier (voir p. 45) répond à la formule $C^{32}H^{66}O$. L'alcool myricique répond-il à la formule $C^{30}H^{62}O$ que lui a donné Brodie ou à la formule $C^{31}H^{61}O$ comme le pensait Schwalb ?

Pour trancher cette question nous avons :

1° Préparé l'éther iodhydrique de cet alcool et dosé l'iode dans cet iodure;

2° Transformé cet iodure en carbure saturé correspondant et comparé celui-ci aux carbures connus;

3° Avec ce même iodure et le cyanure de potassium préparé le cyanure de myricyle, puis saponifié ce nitrile et comparé l'acide obtenu à l'acide laccéroïque;

4° Avec le laccéroate d'argent préparé l'alcool en C^{31} par la méthode de Simonini et comparé cet alcool à l'alcool myricique.

1° *Iodure de myricyle.* — La préparation de l'iodure de myricyle est donnée page 67 et le dosage d'iode dans cet éther, page 68.

La proportion d'iode a été trouvée égale à 22,595 moyenne de trois dosages. Or, dans l'iodure de l'alcool en C^{31} , elle doit être 22,597, tandis qu'elle serait 23,175 pour C^{30} et 22,048 pour C^{32} .

2° *Carbure saturé correspondant à l'alcool myricique.* — Le carbure obtenu par hydrogénation de l'iodure de myricyle (p. 19) fond à 69°. Le carbure saturé en C^{30} fond à 66°; en C^{31} fond à 68°,1; en C^{32} fond à 70°,5.

Ce carbure en C^{31} a été obtenu par Krafft en partant de la palmitone $(C^{15}H^{31})^2CO$, ce qui ne laisse aucun doute sur sa formule.

3° *Préparation de l'acide renfermant un atome de carbone de plus.* — Le cyanure de myricyle (voir p. 82) hydraté péniblement a donné naissance à un acide impur qui fondait vers 90°. Pour purifier cet acide, on l'a combiné avec le laccérol, l'éther purifié

fondait rigoureusement au même point que celui de l'éther naturel, pris comparativement sur le bloc Maquenne, 94°,5. Il y a donc lieu d'admettre que l'acide, dont le cyanure de myricyle est le nitrile, est identique à l'acide laccéroïque en C³², par conséquent que la formule de l'alcool myricique est en C³¹. Il est vrai que l'acide mis en liberté par la saponification de cet éther ne fondait qu'à 93°,5 au lieu de 95°, nous n'avons pas pu élever davantage son point de fusion, nous opérons sur une faible quantité, ce qui rendait la purification plus difficile, d'ailleurs l'acide obtenu ne cristallisait pas en losanges, ce qui indique qu'il n'était pas encore pur.

4°. *Préparation de l'alcool en C³¹ en partant de l'acide laccéroïque.*

— Le laccéroate d'argent traité par l'iode suivant la méthode de Simonini, doit donner l'éther laccéroïque de l'alcool C³¹ H⁶¹ O :



Le corps neutre qu'on obtient en réalisant cette expérience est soluble dans le benzène chaud, insoluble dans l'alcool bouillant et après purification fond à 92°,5. C'est exactement le point de fusion de l'éther résultant de la combinaison de l'acide laccéroïque avec l'alcool myricique.

La saponification de ce corps a donné un alcool fondant à 87°,5.

Les expériences précédentes permettent, pensons-nous, d'attribuer à l'alcool myricique la formule C³¹ H⁶⁴ O. Il y a lieu de rappeler que Schwalb a retiré de la cire d'abeilles le carbure C³¹ H⁶⁴ et qu'il supposait l'alcool myricique en C³¹. MM. Powar et Salway lui donnent cette même formule, mais la grande majorité des auteurs conservent encore la formule de Brodie en C³⁰.

L'alcool myricique se rencontre dans la cire d'abeilles, la cire de Carnauba et la cire de gomme laque (partie soluble dans l'alcool chaud).

LACCÉROL C³² H⁶⁶ O. — *Alcool laccérolique.* — L'éther résultant de la combinaison de cet alcool avec l'acide correspondant, laccéroïque, constitue un des principes immédiats que nous avons extraits de la gomme laque des Indes (voir p. 75). Insoluble dans l'alcool bouillant, très soluble dans le benzène chaud, il s'en sépare par refroidissement; il fond à 94° et donne par saponification le laccérol.

Préparation du laccérol. — 50^g de l'éther fondant à 94°, 20^g de potasse et 1^l d'alcool à 95° sont chauffés au bain-marie dans un ballon de 4^l, muni d'un réfrigérant à reflux. Après 10 heures d'ébullition, on ajoute 2^l d'alcool et dans le liquide bouillant on verse, en trois fois, une trentaine de grammes de Ca Cl² en solution dans l'alcool, on maintient l'ébullition pendant 2 ou 3 heures et l'on filtre à chaud. Le laccérol passe en solution dans l'alcool éthylique chaud, le laccéroate de calcium reste sur le filtre.

Par refroidissement, l'alcool filtré dépose des cristaux gélatineux qui se prendraient en une masse cornée par dessiccation; on évite cet inconvénient en les délayant dans un excès d'eau; le précipité obtenu, recueilli sur un filtre, lavé, essoré entre des plaques de plâtre, est desséché dans le vide sur l'acide sulfurique.

La masse desséchée est poreuse, on la dissout dans le benzène à chaud, on décolore par ébullition sur le noir animal et l'on filtre à chaud. Le benzène abandonne en refroidissant des cristaux blancs nacrés très brillants, fondant à 89° (bloc Maquenne, ou température corrigée). Plusieurs cristallisations ne modifient pas le point de fusion.

Le microscope permet de reconnaître dans ces cristaux des lamelles losangiques aux angles 60°, 120°. Ces lamelles sont isolées quand le produit est pur; groupées en rosettes ou en barbes de plumes dans les premières cristallisations, elles paraissent alors formées d'aiguilles; l'évaporation spontanée du benzène qui les baigne, dans la préparation microscopique, laisse apparaître la forme en lamelles losangiques; nous avons plusieurs fois déjà signalé cette propriété qui est commune à tous les termes élevés de cette série. Ces lamelles sont quelquefois recourbées comme une planche de bois exposée au feu.

Le laccérol se dissout dans la plupart des dissolvants organiques où sa solubilité est beaucoup plus grande à chaud qu'à froid. Dans l'éther, cette solubilité est faible à la température d'ébullition, presque nulle à froid, c'est donc un dissolvant qui pourrait être utilisé pour la purification, néanmoins le benzène est celui qui nous a donné les meilleurs résultats.

L'acide qui se trouve combiné avec le laccérol dans l'éther naturel (P. F. 94°) a été réduit par la méthode de MM. Bouvault et Blanc, en traitant par le sodium l'éther éthylique de cet acide

(voir p. 12). On obtient ainsi un alcool que l'on a comparé au laccérol et que l'on a trouvé identique, le point de fusion est le même (sensiblement, l'alcool de réduction fond $0^{\circ},1$ au-dessus de l'autre); combiné avec l'acide il donne l'éther fondant à 94° . Pour cette raison, l'acide a été appelé *laccéroïque*.

Poids moléculaire du laccérol. — Il est difficile d'établir la formule de composés chimiques aussi élevés dans la série. La combustion donne des résultats incertains; entre deux homologues voisins C^{31} et C^{32} , la différence pour 100 n'est que de 0,10 pour le carbone et 0,004 pour l'hydrogène. L'analyse organique est donc insuffisante.

Il en est de même pour la détermination du poids moléculaire par la cryoscopie. Dans la naphtaline, qui est le dissolvant le plus convenable, la différence entre les points de congélation de solution à 5 pour 100 de deux homologues voisins n'atteint pas $0^{\circ},03$.

Nous avons pensé qu'on pourrait arriver à un résultat précis en préparant l'éther iodhydrique de cet alcool et en le transformant ensuite en carbure saturé correspondant, nous aurions ainsi un double moyen de vérifier le poids moléculaire. En effet, entre deux iodures alcooliques voisins en C^{31} et C^{32} il y a pour 100 une différence de 0,549 d'iode, ce qui est supérieur aux erreurs d'expérience. D'autre part, pour les carbures saturés C^{31} et C^{32} , la différence entre les points de fusion est voisine de 2° ; on peut donc espérer trouver là un nouveau contrôle.

L'éther iodhydrique a donné à l'analyse (voir p. 69) :

I pour 100.				
Calculé pour				
	Trouvé.	$C^{31}H^{63}I$.	$C^{32}H^{65}I$.	$C^{33}H^{67}I$.
I.....	21,962	22,597	22,048	21,525
II.....	21,958	»	»	»

Les nombres trouvés cadrent bien avec la formule $C^{32}H^{65}I$.

D'autre part, cet éther iodhydrique en solution dans l'alcool absolu a donné, au contact de l'amalgame de sodium, un carbure saturé fondant à $70^{\circ},5$; c'est précisément le point de fusion trouvé par Krafft pour le carbure saturé $C^{32}H^{66}$.

Nous avons obtenu également ce carbure par l'action de Na sur

Iodure de cétyle $C^{16}H^{33}I$ (voir p. 20), tandis que le carbure $C^{34}H^{64}$ fond à $68^{\circ},1$ ou 69° , le carbure $C^{34}H^{70}$ à 73° .

Le carbure $C^{33}H^{68}$ n'a pas été préparé.

La laccérol est un alcool primaire, car il donne par oxydation un acide, laccéroïque, identique à celui avec lequel il est combiné dans le principe immédiat fondant à 94° , d'où nous avons extrait cet alcool (voir p. 61).

Il est normal puisque par hydrogénation il donne le dotriacotane, qui, d'après la méthode employée par Krafft pour le préparer (voir p. 19), est nécessairement normal.

Nous avons donné à ce corps le nom de *laccérol* qui indique sa fonction alcool et son origine, la cire de laque, d'où nous l'avons extrait.

Le sticklac traité par l'alcool bouillant lui cède la résine et la cire; cette dernière se sépare pendant le refroidissement de l'alcool (le produit fondant à 94° le laccéroate de l'accéryle, qui est aussi de la nature de la cire, n'est pas dissous).

Dans notre thèse de pharmacien, nous avons étudié l'alcool de la cire de gomme laque soluble dans l'alcool éthylique chaud, il est identique aux alcools de cire de Carnauba et de cires d'abeilles.

La cire séparée de la résine renferme donc deux alcools: l'un fondant à 79° , l'alcool cérylique; l'autre à 87° , l'alcool myricique.

Enfin, M. Jungfleisch nous ayant remis un échantillon de cire de pallaquium ⁽¹⁾, nous avons isolé de cette cire un alcool qui paraît identique au laccérol; combiné à l'acide laccéroïque, il donne un produit fondant à 94° . Le laccérol se trouverait donc dans les cires de gomme laque (partie insoluble dans l'alcool chaud) et de palaquium.

(1) L'analyse de cette cire n'a pas été publiée. La cire de palaquium se présente en masses vertes friables, fondant à 84° - 85° de densité 0,983-0,984. L'indice de saponification est 48, l'indice d'iode 90. Elle renferme plus de 50 pour 100 d'alcools libres; le laccérol constitue la presque totalité de ces alcools. Elle ressemble donc à la cire de Carnauba par son point de fusion et sa friabilité.

CHAPITRE IV.

Acides.

Pour obtenir les carbures saturés qui ont servi de termes de comparaison, les acides palmitique et stéarique ont été utilisés; nous indiquerons comment ces deux acides ont été purifiés et comment leur sel d'argent a été préparé, puis nous étudierons les acides obtenus par saponification des cires ou par oxydation des alcools.

Acide palmitique $C^{16}H^{32}O^2 = 256$. — L'acide palmitique, dit *pur* du commerce, a été soumis à trois cristallisations troublées dans l'alcool à 80° , à raison de $2g,5$ d'acide pour deux fois 100 et une fois 50 d'alcool; la filtration étant faite à 17° . L'acide primitif fondait à $61^{\circ}5$.

Après la première cristallisation, le point de fusion était 62° ; après la deuxième et la troisième cristallisation, le point de fusion était $62^{\circ},25$.

Le produit enlevé à chacune de ces cristallisations fondait à 60° , 62° , 62° , et pesait $0,53$, $0,45$ $0,45$ pour 100 de dissolvant.

L'acide palmitique ainsi purifié fondait à $62^{\circ},25$; la température de solidification (le thermomètre étant plongé dans la masse) a été trouvée égale à $61^{\circ},6$, ce qui donnait après correction $61^{\circ},8$ ($T = 61,6$; $N = 56,6$; $t = 25^{\circ}$; $T - t = 36,6$).

Le poids moléculaire de cet acide a été pris en neutralisant par une solution normale de potasse $50g$ d'acide dissous dans 140^{cm^3} d'alcool, on a trouvé $255,87$. Dans une seconde opération $56g,1$ d'acide palmitique dissous dans 140^{cm^3} d'alcool à 93° ont exigé pour leur neutralisation $208^{cm^3},2$ d'une solution de KOH dont $9^{cm^3},5$ saturaient 10^{cm^3} d'acide sulfurique normale. Le calcul donne pour le poids moléculaire $255,98$. Or $C^{16}H^{32}O^2 = 256$.

L'acide palmitique se présente en lamelles chagrinées informes. En faisant cristalliser dans un tube à essai par refroidissement sous un courant d'eau, une solution au $\frac{1}{300}$ dans l'alcool à 60° , on a obtenu quelques cristaux en lamelles où l'on distinguait des fragments de losanges $60-120^{\circ}$; à la température du laboratoire 19° , les cristaux se sont redissous.

On a fait l'expérience suivante : dans cinq tubes contenant 1 cm^3 d'une solution d'acide palmitique au $\frac{1}{100}$ dans l'alcool à 80° , on a ajouté 1, 5, 10, 25, 50 millièmes d'acide stéarique (sous forme de $0\text{ cm}^3,1$ et $0\text{ cm}^3,5$ d'une solution au dix-millième pour les deux premiers et $0\text{ cm}^3,1$, $0\text{ cm}^3,25$; $0\text{ cm}^3,5$ d'une solution au millième pour les trois derniers, on complète le volume de 2 cm^3 par addition de $0\text{ cm}^3,4$; 0 cm^3 ; $0\text{ cm}^3,4$; $0\text{ cm}^3,25$; 0 cm^3 d'alcool à 80°); on réchauffe pour rendre homogène, on bouche et on laisse cristalliser. Ces tubes renferment chacun 2 cm^3 d'une solution d'acide palmitique au $\frac{1}{200}$ dans l'alcool à 80° , plus une fraction d'acide stéarique variant de 1 à 50 millièmes.

Le lendemain, la température du laboratoire étant 15° , on examine au microscope les cristaux formés :

N° 1 : $\frac{1}{1000}$ d'acide stéarique (gross. 100), lamelles informes cha-grinées; (gross. 500), lamelles où l'on distingue quelques angles de 60 à 120° .

N° 2 : $\frac{5}{1000}$ d'acide staérique (gross. 100), aiguilles vaguement groupées; (gross. 500), lamelles très allongées, angles indéterminés.

N° 3 : $\frac{10}{1000}$ d'acide stéarique (gross. 100), groupes d'aiguilles; (gross. 500), on voit que les aiguilles sont de petites lamelles allongées.

N° 4 : $\frac{25}{1000}$ d'acide stéarique; houppes d'aiguilles, même à un fort grossissement, mais on voit à côté des amas de lamelles allongées.

N° 5 : $\frac{50}{1000}$ d'acide stéarique; faisceaux d'aiguilles et houppes groupées autour d'un point, à un faible comme à un fort grossissement; les aiguilles sont plus tassées qu'au n° 3.

Cette expérience montre que l'acide palmitique pur cristallise en lamelles comme l'acide stéarique, mais que la présence d'une faible quantité d'acide stéarique dans l'acide palmitique modifie la forme de ces lamelles qui s'allongent en s'amincissant à tel point qu'elles prennent l'aspect d'aiguilles, aiguilles qu'un fort grossissement peut résoudre en lamelles si la proportion d'acide stéarique ne dépasse pas 1 pour 100. L'acide palmitique qui renferme 3 à 5 pour 100 d'acide stéarique cristallise en aiguilles. C'est l'aspect sous lequel on représente habituellement l'acide palmitique vu au microscope.

Palmitate d'argent. — Le palmitate neutre de potassium, obtenu

dans la détermination du poids moléculaire, a servi à préparer le palmitate d'argent.

Le palmitate de potassium provenant de la saturation de 50^g d'acide est dissous dans 2^l d'eau distillée tiède et précipité par la quantité théorique de nitrate d'argent en solution dans l'eau. Le précipité lavé est essoré entre des plaques de plâtre et desséché à l'abri de la lumière dans le vide sulfurique, puis à l'étuve à 100° jusqu'à poids constant.

Le palmitate d'argent se présente sous l'aspect d'une poudre blanche amorphe résistant à l'action de la lumière quand il est sec et pur.

On a dosé l'argent par simple incinération :

Poids de matière.	trouvé.	Ag	
		pour 100.	pour C ¹⁶ H ³¹ Ag O ² .
0 ^g , 37.....	0, 11	29, 73	29, 727
0 ^g , 534.....	0, 1595	29, 86	»

La précipitation du palmitate de potassium par le nitrate d'argent donne lieu à l'observation suivante, qui est d'ordre général, mais ne se montre jamais avec une semblable netteté :

Le nitrate d'argent ajouté, en quantité insuffisante, dans la solution de palmitate alcalin donne un liquide laiteux qui traverse complètement les filtres de papier. Lorsqu'on approche de la quantité théorique un précipité se forme au sein du liquide laiteux; enfin, quand on a versé la quantité théorique de nitrate d'argent, le précipité se rassemble immédiatement et l'eau mère filtre limpide.

Dans le premier cas l'excès de palmitate de potassium maintient les particules de palmitate d'argent dans un grand état de division, qui produit une sorte de solution colloïdale, le précipité se rassemble dès qu'il n'y a plus de savon alcalin libre. Cette observation est intéressante au point de vue du pouvoir détersif du savon, elle est à rapprocher de cette autre de Spring ⁽¹⁾. Une suspension de noir de fumée, dégraissé, dans l'eau abandonne tout

⁽¹⁾ W. SPRING, *Observation sur l'action détersive du savon en solution* (Ac Roy. de Belgique; Bl. de la classe des sciences, 1909, p. 187).

son noir sur un filtre de papier, le filtrat n'étant que de l'eau claire, tandis que ce même noir en suspension dans l'eau de savon traverse le filtre.

Acide stéarique $C^{18}H^{36}O^2 = 284$. — Comme l'acide palmitique, l'acide stéarique a été purifié par trois cristallisations troublées dans l'alcool à 80° , où il est un peu moins soluble que l'acide palmitique. La solution a été faite au même titre de $\frac{1}{50}$ et la filtration à la même température 17° .

100^g d'acide stéarique fournissent ainsi 81^g d'un produit bien blanc, se présentant en belles écailles.

Si l'on refroidit brusquement, sous un courant d'eau, quelques centimètres cubes de solution d'acide stéarique dans l'alcool à 80° , on obtient des cristaux très petits qui donnent à la masse une certaine viscosité; si l'on continue à agiter, même sous le courant d'eau, le tube à essai, qui contient cette masse cristalline, on voit celle-ci devenir plus fluide, bien que la température ne se soit pas élevée, les cristaux sont moins nombreux mais plus grands. Le microscope montre dans les premiers cristaux des lamelles losangiques et hexagonales qui se transforment lentement en lamelles écailleuses beaucoup plus grandes sans forme spéciale, à contours arrondis.

Ces lamelles fondues se solidifient à $69^{\circ},6$. Ce point a été déterminé par immersion du thermomètre dans la masse fondue, et la correction a été faite ⁽¹⁾.

Le poids moléculaire a été déterminé par saturation : 25^g,946 d'acide pur et sec, dissous dans 50^{cm³} d'alcool à 95° neutre, ont exigé, pour leur saturation, 86^{cm³}, d'une solution de KOH dont 9^{cm³},5 saturaient 10^{cm³} d'acide sulfurique normal; ce qui donne 284,29 pour le poids moléculaire, $C^{28}H^{56}O^2 = 284$.

(1) Nous tenons de l'obligeance de M. Bougault un échantillon d'acide stéarique provenant de la réduction de l'acide *lactarinique*



par suite exempt d'acide palmitique. Comparé au nôtre, il fond à la même température rigoureusement et, comme lui, cristallise en lamelles hexagonales.

Stéarate d'argent. — L'acide étant ainsi neutralisé, on ajoute 750^{cm³} d'eau distillée chaude et l'on précipite par une solution titrée de nitrate d'argent. La solution étant au titre 164^g,9 par litre, le calcul montre qu'il en faut employer 94^{cm³},2. On fait cette addition par portions; quand on a ajouté la moitié seulement, le précipité est tellement fin qu'il produit un liquide laiteux passant complètement à travers les filtres de papier. Pour obtenir un précipité rassemblé au milieu d'une eau mère limpide, il faut ajouter 95^{cm³} de la solution de nitrate.

Le précipité est lavé et desséché comme le palmitate; comme lui, il se présente sous l'aspect d'une poudre blanche amorphe peu sensible à l'action de la lumière.

Le dosage de l'argent par simple calcination a donné :

Poids de matière.	Ag		
	trouvé.	pour 100.	pour C ¹⁸ H ³⁵ AgO ² .
0,544..... ^g	0,150	27,57	27,62
0,502.....	0,139	27,68	
0,347.....	0,096	27,66	
0,389.....	0,1075	27,63	
Moyenne.....		27,63	

Acide cérotique C²⁷H⁵⁴O². — L'acide cérotique a été retiré de la cire d'abeilles et de la cire de Chine par Brodie ⁽¹⁾ qui lui donna la formule C²⁷H⁵⁴O² et le point de fusion 78°. Cet acide a été signalé dans la cire de Carnauba ⁽²⁾, la cire de pavot ⁽³⁾, la cire de gomme laque ⁽⁴⁾, dans la graisse du suint de mouton ⁽⁵⁾. Est-ce bien le même acide qui a été rencontré dans ces différents produits naturels ?

Déjà Schalfjew ⁽⁶⁾ reconnut que l'acide cérotique de la cérine de Brodie était mélangé d'un autre acide que Fr. Nafzger ⁽⁷⁾

(1) BRODIE, *Liebig's Annalen der Chemie*, t. LXVII, 1848, p. 180.

(2) BERARD, *Bulletin de la Soc. chim. de Paris*, t. IX, 1868, p. 41.

(3) O. HESSE, *Berichte der deutsch. ch. Gesellsch.*, t. III, p. 637.

(4) GASCARD, *Thèse pharmacien*, 1893.

(5) A. et P. BUISINE, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XLII, p. 201.

(6) SCHALFEJEW, *Bull. Soc. chim. Paris*, t. XXVI, p. 450, et t. XXVII, p. 372.

(7) FR. NAFZGER, *Liebig's Ann. der Chemie*, t. 224, 1884, p. 225 à 258.

reconnut être l'acide mélissique. Ces deux acides de la cire d'abeilles ont été étudiés par M. T. Marie ⁽¹⁾ qui attribue à l'acide cérotique le point de fusion 77°₅ (température non corrigée) et une formule différente de celle adoptée par Brodie, probablement $C^{25}H^{50}O^2$.

Dans son remarquable travail sur les acides cérotique et mélissique, M. Marie parlant de la formule en C^{27} dit : « Elle doit être définitivement rejetée. Il est moins facile de choisir entre les formules $C^{25}H^{50}O^2$ et $C^{26}H^{52}O^2$, il est certain cependant que le plus grand nombre des dosages concordent mieux avec la première de ces formules qu'avec la seconde. » Et il adopte C^{25} .

La mesure de l'indice de neutralisation a été utilisée pour la détermination du poids moléculaire de l'acide cérotique par M. Lewkowitsch ⁽²⁾ et par M. Henriques ⁽³⁾. Le premier opérait sur l'acide de cire d'abeilles, le second sur l'acide de cire de Chine. Tous deux se sont arrêtés à la formule $C^{26}H^{52}O^2$.

M. Marie ne s'est occupé que de l'acide de cire d'abeilles. Nous avons vu au sujet de l'alcool cérylique extrait de la cire de Chine que sa formule devait être $C^{27}H^{56}O$; cet alcool ne correspond donc pas à l'acide de la cire d'abeilles.

Il serait intéressant de comparer les différents acides regardés comme de l'acide cérotique; ce problème représente beaucoup de, travail, ces corps étant difficiles à purifier. Nous rapporterons, seulement les faits observés sur :

- 1° L'acide séparé de la cire de Chine par saponification;
- 2° L'acide obtenu par oxydation de l'alcool cérylique de cette même cire.

Acide de saponification de la cire de Chine. — La cire de Chine, purifiée comme il a été dit à l'article « Alcool cérylique », fond à 84° et a donné, par saponification, un sel de calcium séparé de l'alcool cérylique par l'alcool éthylique chaud.

Le sel de calcium est lavé par le benzène à l'ébullition dans un appareil de Dupré jusqu'à ce que ce benzène n'enlève plus rien. Puis le sel de calcium est traité à l'ébullition par l'acide acétique

⁽¹⁾ T. MARIE, *Thèse*, Paris, 1895.

⁽²⁾ LEWKOWITSCH, *Proc. chem. Soc.*, 1890-1892.

⁽³⁾ HENRIQUES, *D. ch. Ges.*, t. XXX, 1897, p. 1415.

cristallisable qui déplace l'acide cérotique; celui-ci, par refroidissement du dissolvant, cristallise mélangé d'acétate de calcium. Les cristaux sont délayés dans l'eau froide qui dissout le sel de calcium, puis, après dessiccation, purifiés par cristallisation dans le benzène, le point de fusion est d'abord $79^{\circ},5-80^{\circ}$. Plusieurs cristallisations dans l'éther, par refroidissement, donnent des cristaux fondant à $82^{\circ}-82^{\circ},5$.

Acide résultant de l'oxydation de l'alcool cérylique. — $2^g,50$ d'alcool cérylique purifié (P. F. $79^{\circ},5$) sont projetés par petites portions dans 50^{cm^3} d'acide acétique cristallisable bouillant tenant, partie en solution, partie en suspension, $2^g,5$ de bichromate de potasse, finement pulvérisé ⁽¹⁾.

Le bichromate en solution est réduit instantanément et remplacé au fur et à mesure par la dissolution de la poudre. On maintient l'ébullition pendant un quart d'heure après la dernière addition d'alcool cérylique, il reste une trace de poudre de bichromate, la liqueur a pris une teinte intermédiaire au rouge et au vert.

L'eau précipite l'acide cérotique; en grande partie à l'état de sel de chrome, soluble dans le benzène. L'agitation de cette solution, avec quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique enlève l'oxyde de chrome. La solution benzénique lavée à l'eau, puis desséchée sur le sulfate de sodium sec et filtrée laisse déposer par refroidissement, des cristaux en lamelles losangiques fondant à $81^{\circ},5-82^{\circ}$. Ces cristaux bien desséchés dans le vide sont pesés ($1^g,835$) et dissous dans 100^{cm^3} d'alcool contenant 11 gouttes de solution de phtaléine et teinté en rose par une trace de potasse. Pour rétablir la teinte rose persistante, il a fallu $4^{cm^3},3$ d'une solution KOH dont $9^{cm^3},5$ neutralisent 10^{cm^3} d'acide normal (avec $4^{cm^3},2$, il y a eu décoloration; avec $4^{cm^3},4$, coloration rouge intense).

Le calcul donne pour $4^{cm^3},3$ le poids moléculaire 411

$$(C^{27}H^{54}O^2 = 410).$$

La solution de sel de potassium est versée dans une solution

⁽¹⁾ Si l'on fait l'inverse, addition de bichromate dans la solution, acétique bouillante, d'alcool cérylique, on obtient une certaine quantité de l'éther cérylcérotique.

aqueuse de 10^3 de CaCl_2 , le précipité lavé à l'eau est desséché dans le vide et épuisé par le benzène chaud.

Le sel de calcium est ensuite décomposé par l'acide acétique, lavé à l'eau et, après dessiccation, purifié par trois cristallisations dans le benzène, le point de fusion est $82^\circ\text{--}82^\circ,5$.

Les acides obtenus par la saponification de la cire de chine et par l'oxydation de l'alcool cérylique, extrait de cette cire, paraissent donc identiques entre eux, mais différents de l'acide cérotique de la cire d'abeilles. Ce dernier fond à $77^\circ,5$ d'après M. Marie et sa formule semble être $\text{C}^{25}\text{H}^{50}\text{O}_2$, tandis que nous trouvons la formule $\text{C}^{27}\text{H}^{54}\text{O}_2$, et le point de fusion $82^\circ\text{--}82^\circ,5$.

A l'appui de cette opinion, rappelons que, pour les termes de cette série, le point de fusion de l'acide est toujours plus élevé que celui de l'alcool correspondant, même lorsque le nombre des atomes de carbone est impair.

Acide mélissique $\text{C}^{31}\text{H}^{62}\text{O}_2$. — L'acide mélissique a été obtenu pour la première fois par Brodie ⁽¹⁾ en oxydant l'alcool mélissique de cire d'abeilles par la chaux potassée. Brodie lui attribuait $88^\circ\text{--}89^\circ$, comme point de fusion et la formule $\text{C}^{30}\text{H}^{60}\text{O}_2$.

L. von Pieverling ⁽²⁾ en oxydant par la chaux potassée l'alcool, de cire de *Carnauba* sépara un acide, en écailles soyeuses ou fines aiguilles rayonnées, fondant à $88^\circ,5$. Story-Maskelyne ⁽³⁾ a isolé de la même cire de *Carnauba* un alcool fondant à 88° , donnant, par oxydation à l'aide de la chaux sodée, un acide de point de fusion 91° , sur la formule duquel il ne se prononça pas, hésitant entre C^{30} , C^{31} et C^{32} .

Schalfejew ⁽⁴⁾, en étudiant la partie de la cire d'abeilles soluble dans l'alcool chaud, acide cérotique de Brodie, montra que cet acide était mélangé d'un autre, de poids moléculaire plus élevé,

⁽¹⁾ BRODIE, *Phil. Mag.*, t. XXXV, p. 244; *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. LXXI, p. 144.

⁽²⁾ L. VON PIEVERLING, *Liebig's Ann. Chem.*, t. 183, p. 344; *Bull. Soc. chim.*, t. XXVIII, p. 177.

⁽³⁾ STORY-MASKELYNE, *Journal of the Chemical Society*, t. VII, p. 87.

⁽⁴⁾ SCHALFEJEW, *Bull. Soc. chim. Paris*, t. XXVI, p. 450, et t. XXVII, p. 372.

dont la formule ne fut pas établie. F. Nafzger ⁽¹⁾ reconnut que c'était l'acide mélissique en C³⁰ ou C³¹.

Enfin, M. Marie ⁽²⁾ a fait une étude approfondie de cet acide mélissique, retiré de la cire d'abeilles; il a montré l'identité de l'acide préexistant et de celui que donne l'oxydation de l'alcool, retiré par saponification de la myricine (partie de la cire insoluble dans l'alcool chaud). Il a trouvé 90° pour le point de fusion de l'acide mélissique.

Nous avons préparé l'acide mélissique en oxydant l'alcool myricique retiré de la cire d'abeilles (P. F. 87°). Cette oxydation a été faite, soit par la potasse, suivant la méthode ordinaire, soit par l'acide chromique, qui donne un meilleur résultat.

Oxydation par la potasse. — Nous avons employé d'abord l'action de la chaux potassée suivant la méthode classique, c'est-à-dire par chauffage très prolongé. Puis, nous avons essayé la potasse seule, comme le fait M. Marcel Guerbet ⁽³⁾; voici comment nous opérions.

Dans un matras, chauffé au bain d'huile, on introduisait : la potasse pure récemment fondue, refroidie à l'abri de l'humidité, l'alcool myricique et une petite quantité d'alcool éthylique absolu qui, dissolvant à la fois la potasse et l'alcool de cire, assurait leur mélange. La température s'élevant progressivement, l'alcool éthylique était chassé (on essuyait avec un papier buvard roulé sur un agitateur, l'alcool condensé sur le col du matras). De 240° à 250° la réaction se produisait et l'hydrogène, en se dégageant, boursouflait la masse qui remplissait le matras, choisi assez grand. En quelques minutes l'oxydation était terminée, mais une trace d'alcool myricique échappait à l'oxydation.

L'extraction de l'acide était pratiquée comme sur le produit d'une saponification: précipitation par le CaCl², lavage, dessiccation du précipité, épuisement au benzène pour enlever les produits neutres, décomposition du sel de calcium par HCl, purification de l'acide par cristallisation dans le benzène.

(1) NAFZGER, *Liebig's Ann. der Chemie*, t. 224, 1884, p. 225.

(2) MARIE, *Recherche sur les acides cérotique et mélissique*, Gauthier-Villars. Thèse de Doctorat, Paris, 1895;

(3) MARCEL GUERBET, *Comptes rendus Acad. Sc.*, t. 153, 1911, p. 1847.

Oxydation par l'acide chromique. — L'alcool myricique, en solution dans l'acide acétique bouillant, est oxydé, très rapidement, par un excès de bichromate de potasse. L'oxydation donne l'acide mélissique, et ne va pas plus loin, ce dernier n'est pas oxydé dans ces conditions. L'acide mélissique formé reste en solution, il se sépare si l'on ajoute un excès d'eau; le produit, ainsi obtenu, est de couleur verte, soluble dans le benzène, en donnant une solution verte, il fond au voisinage de 100° , c'est en réalité le sel de chrome de l'acide la présence d'oxyde de chrome, combiné, n'est pas douteuse.

Pour séparer l'acide, il suffit d'agiter à chaud la solution benzénique avec de l'acide chlorhydrique, le benzène se décolore lentement pendant que la solution aqueuse devient verte. On renouvelle cette dernière, on la remplacer ensuite par de l'eau pure; enfin la solution benzénique, décantée, est desséchée par le sulfate de soude sec et filtrée à chaud. Par refroidissement, elle abandonne des cristaux, d'acide mélissique. Ceux-ci fondent à $88^{\circ},5-89^{\circ}$. Ils ont l'aspect, au microscope, soit d'aiguilles rayonnées, soit d'aiguilles groupées de chaque côté d'une droite comme les barbes d'une plume, soit de losanges rangés en files de telle sorte que chacun d'eux, sauf les deux extrêmes, a deux de ses côtés opposés communs l'un avec celui qui précède, l'autre avec celui qui suit; l'ensemble offre l'aspect d'un parallélogramme, très allongé, dont les angles ont 60 et 120 divisé en losanges par une série de parallèles à ses petits côtés.

L'acide ainsi obtenu n'est pas rigoureusement pur, des cristallisations successives ne le purifient pas, il faut le débarrasser des traces de substances neutres qui le souillent et qu'il entraîne énergiquement ⁽¹⁾. Pour cela, l'acide dissous dans un peu d'alcool est neutralisé par la potasse et précipité par le chlorure de calcium en excès. Le sel de calcium, très léger, est lavé sur un filtre que l'on étale ensuite sur une dalle de plâtre, sans pression, pour ne pas agglomérer le précipité. Celui-ci est ensuite desséché dans le vide sulfurique, puis introduit dans une cartouche de papier et épuisé dans un appareil de Soxhlet, d'abord par un mélange d'alcool

(¹) Cette propriété que nous avons vérifiée souvent, pour tous les acides élevés, a été signalée par M. Maric dans sa Thèse.

et de benzène, puis par le benzène pur, que l'on renouvelle plusieurs fois.

Quand le benzène ne dissout plus absolument rien, on le remplace par un mélange de benzène et d'acide acétique cristallisable. Le sel de calcium est décomposé, l'acide mélissique cristallise par refroidissement. On le purifie par de nouvelles cristallisations dans le benzène pur, où il est très soluble à chaud et fort peu à froid.

Les cristaux ainsi obtenus sont en losanges 60°-120° isolés et fondent à 90°.

L'acide mélissique est un peu soluble dans l'éther qui, par évaporation, le laisse en belles lamelles losangiques. Il est peu soluble dans l'alcool chaud et cristallise par refroidissement. Fondu sur l'eau bouillante, il est manifestement entraîné par la vapeur d'eau.

Donnons quelques détails sur ces opérations :

Nous avons employé le bichromate de potasse pulvérisé à la dose de 1g,25 pour 2g d'alcool myricique, le tout dans 50^{cm³} d'acide acétique. Le bichromate étant en solution dans l'acide chaud, on ajoutait goutte à goutte l'alcool myricique dissous dans 4^{cm³} de benzène chaud; le benzène était volatilisé immédiatement; on opérait dans un matras dont le col fonctionnait comme réfrigérant à reflux pour la plus grande partie de l'acide acétique, alors que le benzène était entraîné avec une petite quantité d'acide acétique.

Immédiatement la couleur rouge virait au brun, puis au vert jaune, pour y rester, même après un quart d'heure d'ébullition.

Nous avons vérifié que le benzène pur, seul, ne produisait aucune modification de la couleur, puis nous avons constaté que le produit de l'oxydation séparé par addition d'eau, redissous dans une solution acétique de bichromate, ne modifiait pas sa coloration après une demi-heure d'ébullition, même si l'on doublait le titre de la solution.

On peut donc opérer en employant moins d'acide acétique; la poudre de bichromate, qui reste insoluble dans l'acide bouillant, se dissout dès que la réduction du bichromate en solution commence.

Le point important est de verser l'alcool myricique dans un excès d'oxydant, si l'on fait l'inverse l'acide mélissique formé se combine à l'alcool en excès pour donner l'éther myricylmélissique qui, insoluble dans l'acide acétique, vient surnager sous

forme de gouttelettes huileuses. C'est ce que nous avons obtenu en ajoutant par petites portions la poudre de bichromate dans la solution acétique bouillante de l'alcool myricique.

Dans ces différents essais, rien ne permet de supposer qu'il se forme de l'aldéhyde mélissique pendant l'oxydation, par le bichromate. Déjà Claus et von Dreden ont constaté que l'oxydation de l'alcool cétylique, par une solution acétique d'acide chromique au bain-marie, ne fournit que de l'acide palmitique ⁽¹⁾.

Le produit de l'oxydation se sépare par addition d'un excès d'eau, au moins trois fois le volume de l'acide. Si l'on chauffe à l'ébullition, il vient surnager sous la forme d'une masse pâteuse. Celle-ci se solidifie par refroidissement, elle est insoluble dans l'éther et abandonne de l'oxyde de chrome si on l'incinère. Elle est soluble dans le benzène chaud et s'en sépare, par le refroidissement, en petites masses arrondies.

Le sel de chaux, obtenu comme nous l'avons dit, est traité d'abord par un mélange d'alcool fort et de benzène pour assurer une bonne pénétration de la masse si elle n'était pas rigoureusement sèche, mais le mélange alcool-benzène dissout une trace du sel de chaux que le benzène seul ne dissout pas; on continue donc par des épuisements au benzène et l'on renouvelle celui-ci au moins trois fois; chaque épuisement dure 6 heures. Quand le benzène ne dissout plus rien, on le remplace par un mélange benzène-acide acétique dans une proportion quelconque, 4 de benzène et 1 d'acide par exemple. Le liquide est chauffé sur un bain-marie, les vapeurs qui s'élèvent au-dessus du mélange bouillant renferment du benzène et de l'acide dans une proportion qui est déterminée par le rapport des produits de la tension par la densité de vapeur de chaque liquide. Mais les parois de l'appareil fonctionnent comme un rectificateur et l'acide acétique se condense en plus grande proportion que le benzène, de telle sorte que le mélange retombant du réfrigérant sur le sel de calcium renfermera d'autant moins d'acide acétique que les causes de refroidissement auront été plus grandes, pendant l'ascension des vapeurs. Par exemple, si l'on entoure l'appareil d'une étoffe de laine, il y aura beaucoup plus d'acide acétique que si on le laisse à l'air. Or,

(1) CLAUS et VON DREDEN, *J. prakt. Chem.*, (2), t. XLIII, p. 148.

l'acétate de chaux qui prend naissance est soluble dans l'acide acétique, il ne l'est pas dans le benzène; il passera donc en solution si l'on entoure l'appareil d'une enveloppe protectrice, il restera au contraire dans la cartouche du Soxhlet si l'on modère le chauffage et si l'appareil reste à l'air. Quoi qu'il en soit, les cristaux, formés dans le ballon par refroidissement, sont recueillis sur un filtre et, après dessiccation à l'air ou dans le vide, repris par le benzène pur et chaud qui laisse les cristaux d'acétate de chaux, s'il y en a. L'acide mélistique cristallise par refroidissement; on fait une nouvelle cristallisation dans le benzène pur; les cristaux sont en lamelles losangiques (1).

Poids moléculaire. — Nous avons essayé de déterminer le poids moléculaire de cet acide par la méthode acidimétrique. Dans un matras à fond plat, on introduit 3g,428 d'acide mélistique pur et sec, 70^{cm³} d'alcool neutre et 1 goutte de solution de phtaléine, on chauffe, puis on ajoute, goutte à goutte, une solution alcoolique de potasse (24^{cm³} saturant 10^{cm³} d'acide sulfurique normal) en ayant soin d'agiter. Pour obtenir une teinte rose persistante à chaud, il faut en employer 16^{cm³},5. Pendant le refroidissement, la coloration disparaît. On ajoute 0^{cm³},6 pour la rétablir; enfin, le lendemain, le matras ayant été maintenu bouché, la teinte a de nouveau disparu; il faut encore ajouter 0^{cm³},6 de solution alcaline pour obtenir la teinte rose persistante après agitation prolongée.

Les quantités de solution alcaline nécessaires pour saturer les 3g,428 d'acide sont donc

$$16^{\text{cm}^3},5; \quad 17^{\text{cm}^3},1; \quad 17^{\text{cm}^3},7,$$

suivant que l'on s'arrête à chaud ou bien après refroidissement immédiat ou prolongé.

A ces quantités de solution correspondent les quantités de potasse suivantes :

$$0^{\text{g}},385; \quad 0^{\text{g}},399; \quad 0^{\text{g}},413,$$

(1) Si l'on épuise par un peu de benzène chaud le papier du filtre sur lequel les cristaux ont été recueillis et dans lequel ils se sont desséchés, ce benzène par refroidissement abandonne les cristaux qui ne sont pas en lamelles losangiques. La petite quantité d'impuretés retenue par le papier pendant l'évaporation de la benzine mère suffit pour empêcher l'acide mélistique de prendre la forme de lamelles losangiques.

et les poids moléculaires

498,6; 481; 464,8.

Or, les formules des acides se rapportant à ces poids moléculaires sont :

$C^{34}H^{68}O^2$	508
$C^{33}H^{66}O^2$	494
$C^{32}H^{64}O^2$	480
$C^{31}H^{62}O^2$	466
$C^{30}H^{60}O^2$	452

On voit que le calcul conduit à C^{33} , C^{32} ou C^{31} , suivant qu'on adopte l'une ou l'autre des trois limites. C^{30} doit être éliminé.

Il n'est pas douteux que les sels de potasse des acides à poids moléculaires élevés se dissocient à chaud, même en solution alcoolique. La masse qui est décolorée à froid se colore de nouveau si on la chauffe. Il n'y a donc lieu d'hésiter qu'entre C^{32} et C^{31} .

C^{31} , dont le poids moléculaire 466 correspond assez bien au nombre obtenu 464,8, correspond aussi à la formule que doit avoir l'acide si celle de l'alcool est bien $C^{31}H^{61}O$, comme nous croyons l'avoir établi (voir p. 42).

La purification de l'acide mélissique, obtenu par oxydation de l'alcool pur, étant assez pénible et d'autre part l'obtention de l'alcool myricique pur étant une opération très longue, nous avons essayé la transformation en éther myricylmélissique, presque insoluble dans l'alcool bouillant et par suite d'une purification vraisemblablement plus aisée. Cette méthode permettrait de purifier en même temps l'alcool myricique.

Il suffirait de prendre l'alcool myricique de cire d'abeilles impur et le diviser en deux parties égales, d'oxyder l'une des deux moitiés, puis de la combiner à l'autre non oxydée, l'éther obtenu purifié donnerait par saponification l'acide et l'alcool sensiblement purs.

Le résultat n'a pas paru tout d'abord très encourageant, car les produits obtenus par la saponification doivent encore être purifiés et le rendement est faible. Cependant ce procédé mériterait de retenir l'attention si l'on désirait préparer à la fois l'alcool myricique et l'acide mélissique.

Acide laccéroïque $C^{32}H^{61}O^2$. — Nous avons donné ce nom à

un acide qui se trouve dans la cire de gomme laque des Indes à l'état de combinaison avec son propre alcool. L'éther ainsi formé (P. F. 94°) constitue la partie insoluble dans l'alcool bouillant (voir p. 75).

On a obtenu l'acide soit par saponification de l'éther naturel, soit par oxydation de l'alcool isolé dans la saponification.

Acide de saponification. — L'éther fondant à 94° saponifié (voir p. 44) a donné un alcool et un sel de calcium, ce dernier bien lavé au benzène bouillant, dans un appareil Dupré, afin d'éliminer toute trace de substance neutre, a été décomposé par l'acide chlorhydrique à chaud. Cette décomposition est assez longue, parce que l'acide mis en liberté fond et englobe le sel de calcium non encore attaqué; on peut, comme le recommande Marie, refroidir de temps en temps et pulvériser la masse, ou bien encore ajouter à la surface un peu de benzène qui dissout l'acide et met le sel de chaux à nu; à la fin ce benzène est entraîné à l'état de vapeur.

L'acide isolé est lavé à l'eau chaude, il surnage sous forme d'huile se solidifiant, dès que la température s'abaisse au-dessous de 100°, en plaque sonore et cassante.

Il est encore plus simple de décomposer le sel de calcium par l'acide acétique cristallisable. L'acide laccéroïque et l'acétate de calcium cristallisent par refroidissement; la masse, épuisée par l'eau, lui cède le sel de calcium. L'acide lavé est desséché, puis repris par le benzène chaud qui le laisse cristalliser par refroidissement. On renouvelle les cristallisations, s'il y a lieu.

L'acide purifié se présente en lamelles losangiques fondant à 95°, soluble à chaud dans l'alcool, le chloroforme, le benzène, peu soluble dans l'éther, même à chaud. Comme les autres acides gras, il est entraîné par la vapeur d'eau bouillante.

Acide d'oxydation. — Le laccérol a été oxydé par plusieurs moyens, chaux potassée, potasse à 250°, ou bichromate de potasse en solution dans l'acide acétique, comme pour l'acide mélissique; les opérations sont identiques. Il est inutile de les rapporter ici. Elles ont donné, après purification un acide fondant au même point 95°-96° que celui obtenu dans la saponification de l'éther naturel. L'acide d'oxydation du laccérol combiné avec ce même

alcool donne un produit fondant à 94° identique au produit naturel.

D'autre part, l'acide de saponification donne par réduction de son éther par la méthode Bouvaulx et Blanc un alcool identique au laccérol. Il n'est donc pas douteux que l'alcool laccérolique ne soit éthérifié par l'acide correspondant, laccéroïque, dans l'éther naturel, retiré de la gomme laque et fondant à 94°. Quant à la formule de cet alcool et de cet acide, nous avons vu que, pour l'alcool, la formule $C^{32}H^{66}O$ paraissait la plus vraisemblable; pour l'acide, les titrages concordent avec cette formule.

Poids moléculaire de l'acide. — Deux opérations ont été faites pour déterminer le poids moléculaire de cet acide par saturation, en employant deux solutions différentes.

I. 0^g,915 d'acide ont été neutralisés par une solution alcoolique de potasse ($8^{cm^3},9$ saturaient $10^{cm^3} SO^4 H^2 \frac{N}{10}$) en présence de phtaléine de phénol. On opérait au sein de l'alcool neutre, il a fallu $16^{cm^3},2$ de la solution alcaline pour obtenir une coloration rose à chaud; cette teinte rose a disparu par refroidissement en ballon bouché; $0^{cm^3},7$ de KO H ont été nécessaires pour ramener la teinte rose à froid. Total : $16,2 + 0,7 = 16^{cm^3},9$.

Le calcul donne pour le poids moléculaire de l'acide 481,8.

II. 2^g,50 d'acide au sein de 250^{cm^3} d'alcool neutre à 98° ont été saturés par une solution alcoolique de potasse ($15^{cm^3},2$ solution de KO H neutralisaient $10^{cm^3} SO^4 H^2$ — N); on a opéré à chaud en présence de la phtaléine. $7^{cm^3},9$ de potasse ont donné une teinte rouge qui a diminué d'intensité par refroidissement, mais qui était encore légèrement rose à froid.

Le calcul donne pour le poids moléculaire 481.

Les poids moléculaires des acides saturés sont :

$C^{31}H^{62}O^2$	466
$C^{32}H^{64}O^2$	480
$C^{33}H^{66}O^2$	494

Les deux nombres trouvés s'accordent donc bien avec la formule $C^{32}H^{64}O^2$ correspondant à celle de l'alcool $C^{32}H^{66}O$.

Laccéroate d'argent $C^{32} H^{63} Ag O^2$. — Le laccéroate de potassium est insoluble dans l'eau; dissous dans l'alcool à 96° bouillant, il cristallise, dès que la température baisse; on opère donc autrement que pour préparer le stéarate d'argent. Dans la solution alcoolique chaude d'acide laccéroïque, on verse la quantité théorique de nitrate d'argent dissous, puis on ajoute la quantité nécessaire d'ammoniaque, déterminée par le calcul. Le sel d'argent se précipite, amorphe; on le jette sur un filtre et le lave. Il n'est pas mouillé par l'eau; en effet, lorsqu'on cherche à entraîner, à l'aide de ce liquide, le précipité restant dans le ballon qui a servi à sa préparation, le laccéroate d'argent s'étale à la surface de l'eau qui mouille la paroi du ballon; la pellicule ainsi formée s'amincit à chaque nouvel entraînement, mais tend toujours à recouvrir la totalité de la surface, comme ferait un liquide huileux.

Ce sel d'argent lavé et desséché a été utilisé pour pratiquer la réaction de Simonini (voir p. 75).

Remarques sur l'acide laccéroïque. — I. Dans notre Thèse de pharmacien (p. 46), nous signalons pour cet acide le point de fusion 94°-95° (ligne 18); il avait été obtenu alors en décomposant par l'acide chlorhydrique une très faible quantité de sel de calcium de cet acide.

Ayant fait une nouvelle saponification sur une plus grande quantité d'éther en vue de l'étude de l'acide, nous avons simplifié l'opération et une fois la saponification terminée, en alcool absolu, ajouté un peu d'eau pour ramener le degré alcoolique à 90°. Dans l'alcool à 90°, le laccéroate de potasse est presque insoluble à chaud, tandis que le laccérol s'y dissout; cela nous a permis de séparer l'acide à l'état de sel de potasse. Nous avons obtenu l'acide en décomposant le sel de potasse par l'acide chlorhydrique. Or, cet acide fondait bien à 94°, mais la fusion était incomplète, elle ne se terminait qu'à une température plus élevée, elle se faisait en réalité à deux températures 94°-105°. La méthode de Heintz, appliquée à cet acide, ne nous a pas donné de bons résultats (*Thèse de pharmacien*, p. 47 et 48). Ayant constaté la présence de l'azote dans l'éther fondant à 94°, qui avait servi à la préparation de l'acide, nous avons cru qu'il s'agissait d'un acide amidé.

Nous avons vu depuis la cause de cette erreur.

L'acide laccéroïque, retiré du laccéroate de potassium, retient un peu le sel de potassium qu'il entraîne dans ses cristallisations. C'est la présence de cette petite quantité de métal qui modifie le point de fusion.

En traitant le sel de potasse par un mélange de benzène et d'acide acétique cristallisable, nous avons obtenu des cristaux (P. F. 95°-110°), en répétant ensuite les cristallisations dans le benzène à 2 pour 100 d'acide acétique; les cristaux fondaient à 97°-108°, enfin dans l'acide acétique cristallisable à 95°-102°.

Si l'on part du sel de calcium purifié pour préparer l'acide, on obtient sans difficulté le point de fusion 95° parfaitement net.

Ainsi, l'acide acétique cristallisable ne décompose pas complètement le laccéroate de potassium, tandis qu'il décompose le laccéroate de calcium intégralement et c'est là la meilleure manière d'en extraire l'acide. En effet, l'acide cristallise avec l'acétate de calcium par refroidissement du dissolvant. Or, la séparation de ces deux corps se fait très simplement, soit par l'eau, qui ne dissout que l'acétate, soit par le benzène, qui ne le dissout pas. Au contraire, l'attaque du sel de calcium par HCl est très pénible.

II. Lorsqu'on retire l'acide laccéroïque de son sel de calcium bien purifié, lequel sel a lui-même été obtenu par saponification de l'éther naturel fondant à 94°, on obtient facilement l'acide pur en lamelles losangiques fondant à 95°; au contraire, lorsqu'on le prépare en partant de l'alcool, par oxydation, l'acide qu'on obtient fond à 91°-92°; on ne peut le purifier par des cristallisations successives. Il est indispensable alors de le transformer en sel de calcium qu'on lave longtemps au benzène chaud dans un appareil à épuisement.

Nous avons déjà signalé (p. 78) que l'éther fondant à 94° est le même que le produit (P. F. 92°) que nous avons isolé (*Thèse de pharmacien*) de la cire de gomme laque *fondue*. Ce dernier éther étant dans ces conditions d'une purification particulièrement pénible (*voir* p. 79). Or la saponification de ce corps avait donné un acide fondant à 91°, comme l'acide l'oxydation; il paraissait avoir les caractères d'un corps pur; il fondait au même point que l'acide de Story-Maskelyne. De plus, la méthode des précipitations fractionnées par l'acétate de magnésie, appliquée à cet acide neu-

tralisé, avait donné cinq fractions fondant à 91° - 92° , 91° , 91° , 91° , 82° - 83° . Il semblait donc bien que nous nous trouvions en présence d'acide mélissique.

Notre camarade Marie, dans sa Thèse, fait allusion à cette différence trouvée, par lui et par nous, pour le point de fusion de l'acide mélissique, ce dernier étant 90° et non 91° . Nous sommes complètement d'accord avec lui, le produit fondant à 91° n'était pas l'acide mélissique.

Il est intéressant de remarquer que le dosage du plomb dans le sel de plomb de cet acide avait donné 17,58 pour 100, la théorie exige 18,6; 18,2; 17,7; 17,3 suivant qu'on suppose l'acide en C^{30} , C^{31} , C^{32} , C^{33} . Or, c'est précisément du chiffre 17,7 correspondant à l'acide C^{32} que le chiffre trouvé 17,58 se rapprochait le plus.

CHAPITRE V.

Éthers iodhydriques.

On les a tous préparés en chauffant dans un matras 3^{mol} d'alcool avec 3^{at} d'iode et 1^{mol} de phosphore blanc en solution dans le sulfure de carbone (on augmente d'un dixième la proportion de phosphore et de deux dixièmes la quantité d'iode, de façon à réaliser un excès d'iode par rapport au phosphore et un excès d'iodure de phosphore vis-à-vis de l'alcool).

On commence le chauffage au bain-marie, pour chasser le sulfure de carbone qui se dégage, accompagné d'acide iodhydrique, puis au bain de chlorure de calcium, jusqu'à 110° - 120° pendant plusieurs heures. Des cristaux d'iode se subliment dans le col, on les enlève. Le produit de la réaction est lavé à l'eau chaude, pour détruire l'excès d'iodure de phosphore, puis desséché dans le vide et traité, soit par l'alcool, soit par le benzène et l'éther, suivant le poids moléculaire de l'éther obtenu.

Les dosages d'iode ont été faits par la chaux et par le procédé de MM. Baubigny et Chavanne (voir p. 13).

Iodure de pentadécyle $C^{15}H^{31}I$. — Il a été préparé avec l'alcool pentadécylique (voir p. 24). Le produit brut est traité par l'alcool à 96° ; après filtration, on ajoute une quantité d'eau suffisante

pour ramener à 70° le titre de l'alcool; le liquide prend un aspect laiteux, l'iode se sépare d'abord amorphe, puis en quelques heures, se transforme en lamelles chatoyantes. L'iode purifié, par plusieurs dissolutions et précipitations semblables, fond à 24°,5. Son point de solidification, le thermomètre étant plongé dans la masse, a été trouvé 23°,5; le dosage d'iode a donné :

Poids de matière.	Poids de AgI.	I pour 100	
		Trouvé.	Calculé pour C ¹⁵ H ³¹ I.
0 ^g ,425.....	0 ^g ,2925	37,2	37,5
0 ^g ,702.....	0 ^g ,482	37,1	

Cet iode a servi pour préparer le carbure C³⁰H⁶².

Iodure d'hexadécyle (1) C¹⁶H³³I (iodure de cétyle ou d'éthale). — L'alcool cétylique qui a servi à le préparer fondait à 49°. L'iode, purifié par des cristallisations dans l'alcool ramené à 70°, se présente en belles écailles fondant à 23°. Il a servi à préparer le carbure C³²H⁶⁶.

Iodure d'heptadécyle C¹⁷H³⁵I. — L'alcool heptadécylique (voir p. 24) donne par le même traitement l'iode qui cristallise dans l'alcool ramené à 70° en lamelles fondant à 33°,6.

Dosage de l'iode.

Poids de matière.	Poids de AgI.	I pour 100	
		Trouvé.	Calculé pour C ¹⁷ H ³⁵ I.
0 ^g ,266.....	0 ^g ,1725	35,05	34,7
0 ^g ,2315.....	0 ^g ,1525	35,15	

Il a servi à préparer le carbure C³⁴H⁷⁰.

Iodure d'octadécyle (2) C¹⁸H³⁷I. — Le produit résultant de l'action de l'iode de phosphore sur l'alcool octadécylique (voir

(1) L'iode de cétyle a été déjà préparé par Fridau (*Liebig's Annalen der Chemie*, t. 83, p. 22). Il lui donne le point de fusion 22°.

(2) Cet iode a été déjà obtenu par Schweiger et aussi par Krafft (*Bericht.*, t. XVIII, p. 2984). Ce dernier lui attribue le point de fusion 33°,5.

p. 25) est purifié par dissolution dans l'alcool à 99° à chaud, d'où il se sépare par refroidissement en lamelles blanches nacréées fondant à 33°.

De nouvelles cristallisations élèvent le point de fusion à 33°,5.

Dosage de l'iode.

Poids de matière.	Poids de AgI.	I pour 100	
		Trouvé.	Calculé pour C ¹⁸ H ³¹ I.
0 ^g ,4245....	0 ^g ,263	33,49	33,42

Il a servi à préparer le carbure C³⁶H⁷⁴.

Iodure de céryle C²⁷H⁵⁵I. — La masse provenant de l'action de l'iode et du phosphore sur l'alcool cérylique, lavée et desséchée, est traitée par le benzène à chaud; le liquide filtré, incolore, est distillé et le résidu est dissous dans 50 parties d'éther. Par refroidissement, des cristaux se déposent groupés en petites sphères qui s'accroissent et se confondent. On renouvelle trois fois les cristallisations dans l'éther; on obtient des cristaux en lamelles losangiques fondant à 59°.

Dosage de l'iode.

Poids de matière.	Poids de AgI.	I pour 100	
		Trouvé.	Calculé pour C ²⁷ H ⁵⁵ I.
0 ^g ,339....	0 ^g ,158	25,07	25,098
0 ^g ,220....	0 ^g ,1015	24,93	
Moyenne.....		25,00	

Il a servi à préparer les carbures C²⁷H⁵⁶ et C⁵⁴H¹¹⁰.

Iodure de myricyle ⁽¹⁾ C³⁴H⁶³I. — Le produit de la réaction de l'iode de phosphore sur l'alcool myricique de cire d'abeilles est traité par 50 parties de benzène à chaud. Le liquide filtré dépose par refroidissement des cristaux que l'on purifie par de nouvelles cristallisations dans l'éther. Le point de fusion est 69°.

⁽¹⁾ VON PIEVERLING (*Liebig's Annalen*, t. 183, p. 347) a préparé cet iodure; il lui donne le point de fusion 69°,5.

L'iodure de myricyle se présente en lamelles ayant la forme de losanges de 60°-120° ou d'hexagones réguliers, solubles dans le benzène et l'éther à chaud.

Dosage de l'iode.

Poids de matière.	Poids de Ag I.	I pour 100.	
		Trouvé.	Calculé pour C ³¹ H ⁶³ I.
0,206.....	0,0855	22,43	22,597
0,139.....	0,058	22,55	
0,124.....	0,0525	22,8	
Moyenne.....		22,595	

Cet iodure a servi à préparer les carbures C³¹H⁶⁴ et C⁶²H¹²⁶.

Iodure de laccéryle C³²H⁶⁵I. — Le produit de l'action du laccérol sur l'iodure de phosphore est, après lavage et dessiccation, traité par un grand volume de benzène chaud, 250 parties; on laisse refroidir à 15°; quelques cristaux d'iodure se déposent, entraînant l'alcool laccérolique non transformé s'il y en a. Le benzène filtré est distillé, le résidu purifié par des cristallisations dans l'éther.

L'iodure de laccéryle se présente en lamelles losangiques 120° fondant à 71°. Solubles dans l'éther et le benzène à chaud. La solubilité dans le benzène à froid est plus grande que celle du laccérol. 100^{cm³} de benzène dissolvent :

	Laccérol.	Iodure.
A 12°.....	2 ^{mg}	315 ^{mg}
A 18°.....	28 ^{mg}	420 ^{mg}

La différence est moins grande dans l'éther à 12°.
100^{cm³} d'éther dissolvent :

	Laccérol.	Iodure.
A 12°.....	38 ^{mg}	60 ^{mg}

Mais la solubilité croît plus vite pour l'iodure que pour l'alcool quand on élève la température; à 17°, elle n'a pas encore doublé pour l'alcool, alors qu'elle est assez forte pour l'iodure.

Le dosage de l'iode a donné :

Poids de matière.	Poids de Ag I.	I pour 100.	
		Trouvé.	Calculé pour $C^{22}H^{65}I$.
^g 0,502....	^g 0,204	21,962	22,048
0,512....	0,208	21,958	
0,3115...	0,127	21,950	
Moyenne.....		21,957	

L'iodure de laccéryle a servi à préparer les deux carbures saturés $C^{32}H^{66}$ et $C^{64}H^{130}$.

Les métaux Na, K réagissent moins facilement sur cet iodure et sur le précédent que sur les iodures en C^{15} , C^{17} , C^{18} .

L'iodure de laccéryle n'est pas sensiblement attaqué par une solution alcoolique de potasse, même après 2 heures d'ébullition. La poudre de cuivre, même à 170^0 , est à peu près sans action.

Propriétés générales des iodures. — Les éthers iodhydriques des alcools saturés de la série grasse se présentent au microscope en lamelles losangiques de 120^0 ou en hexagones réguliers; leur solubilité dans l'alcool, l'éther, le benzène, diminue à mesure que le poids moléculaire augmente.

La stabilité de ces corps vis-à-vis des réactifs, ou de la lumière, croît au contraire rapidement, avec leurs poids moléculaires ⁽¹⁾. L'iode se trouve protégé par la masse des atomes de carbone.

Les points de fusion ne s'élèvent pas régulièrement; ils sont relativement plus hauts pour les iodures dont le nombre des atomes de carbone est impair. L'iodure en C^{2n} et celui en C^{2n-1} ont sensiblement le même point de fusion, au moins pour les termes peu élevés. C'est l'inverse de ce que l'on observe pour les acides.

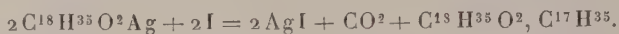
Éthers-sels.

Palmitate de pentadécyle $C^{16}H^{31}O^2C^{15}H^{31}$. — Simonini a préparé pour la première fois cet éther par l'action de l'iode sur le palmitate d'argent (voir p. 11); le produit de la réaction, épuisé

⁽¹⁾ Les iodures cristallisés et secs mis en flacons se conservent incolores même à la lumière, mais leurs solutions dans le benzène ou l'éther exposées à la lumière se colorent plus ou moins lentement, par mise en liberté d'iode.

par l'alcool à 99°, cède l'éther, que des cristallisations troublées dans l'alcool purifient; il se présente en beaux cristaux blancs nacrés fondant à 55°,5. Il a servi à préparer l'alcool pentadécylique (p. 24).

Stéarate d'heptadécyle $C^{18}H^{35}O^2 - C^{17}H^{35}$. — La réaction de Simonini appliquée au stéarate d'argent donne le stéarate d'heptadécyle



Le produit de la réaction, comme dans le cas précédent, est épuisé par l'alcool à 99° chaud; la solution séparée de Ag I par filtration laisse déposer, en refroidissant, le stéarate d'heptadécyle impur, la liqueur mère renferme de l'iode, de l'acide stéarique et une faible quantité d'un produit fondant à 55°, peu soluble dans l'alcool à 80° bouillant.

Les cristaux recueillis sur un filtre sont lavés avec un peu d'alcool froid, qui les décolore bien, ils fondent à 64°. Purifiés par deux cristallisations troublées dans l'alcool à 99°, ils se présentent en lamelles blanches fondant à 64°,7, après la seconde comme après la troisième cristallisation. Le rendement a été de 41,4 pour 100; le rendement théorique est de 66,5 pour 100.

Par saponification on a obtenu l'alcool heptadécylique (p. 24).

Stéarate de céryle $C^{18}H^{35}O^2 - C^{27}H^{55}$. — Obtenu par l'action de H Cl sec sur le mélange fondu de l'alcool et de l'acide, peu soluble dans l'alcool bouillant, plus soluble dans l'acétone, très soluble dans le benzène à chaud, d'où il cristallise en refroidissant.

Purifié par plusieurs cristallisations, il fond à 73° et se présente en lamelles losangiques.

Stéarate de myricyle. — Préparé en faisant agir H Cl sur l'alcool myricique et l'acide stéarique fondus.

Purifié par des cristallisations dans le benzène et séparation à 20°.

Se présente en lamelles losangiques fondant à 76°.

Cérotate de céryle $C^{27}H^{53}O^2 - C^{27}H^{55}$. — Cet éther peut être obtenu en combinant l'alcool cérylique et l'acide cérotique pro-

venant de la saponification de la cire de Chine ou, plus simplement, par des purifications de la cire de Chine dont il constitue la partie principale.

Cire de Chine. — Cette cire est fort rare; la production en est limitée et tout est consommé sur place. Elle est produite par un insecte « *Ericerus Pe-la* » (Signoret) ⁽¹⁾, appelé en Chine « La-Tchong », vivant sur plusieurs espèces d'arbres, dans la province de Se-Tchouen limitrophe du Thibet. Sa production est l'objet de soins particuliers ⁽²⁾.

Nous avons pu nous en procurer deux échantillons; l'un par la voie administrative, l'autre par la voie commerciale. Nous devons le premier à la complaisance de notre camarade Bréaudat ⁽³⁾, pharmacien des troupes coloniales, qui nous l'a fait obtenir par l'intermédiaire du consul de France à Maug Tsé. M. Oppenheimer, commerçant à Paris, nous a fait venir le second par son correspondant de Chine.

Les deux échantillons se présentent en pains cylindriques; la cassure rappelle celle du blanc de baleine, ce sont de grandes écailles cristallines dont on ne distingue par la forme. La coupe des pains montre que ces cristaux se sont formés en partant de la périphérie et des deux bases du cylindre pour se rencontrer suivant une surface parallèle à la base inférieure plane; tandis que, sous l'influence du retrait produit pendant le refroidissement, la base supérieure s'est incurvée, formant une surface concave.

La couleur est blanche dans la cassure fraîche, jaunâtre dans les parties longuement exposées à l'air et à la surface inférieure, grisâtre à la surface supérieure.

Le premier pain mesurait 32^{cm} de diamètre, son épaisseur était de 7^{cm},5 à la périphérie et 5^{cm},5 au centre. Il pesait environ 3^{kg}.

Du second pain, nous avons reçu moins de la moitié, 4^{kg}. Il mesurait 46^{cm} de diamètre sur 10^{cm} d'épaisseur à la périphérie,

(1) Dr R. BLANCHARD, *Les coccidés utiles* (Thèse d'agrégation F. M. P., Meulan, 1883, p. 24; *Cosmos*, septembre 1911, p. 376.

(2) RECLUS, *Nouvelle Géographie universelle*, t. VII, 1882, p. 417.

(3) Nous remercions M. Bréaudat de l'empressement qu'il a mis à nous être agréable.

et 8^{cm}, 5 au centre, où la coupe montre un espace vide. Le retrait de cette cire pendant la solidification est très grand.

La cire de Chine est formée, d'après Brodie, par l'éther cérylcérotique, mais ce produit ne s'y trouve pas seul.

Pour purifier cet éther, nous avons essayé un grand nombre de procédés, voici celui qui nous a donné le meilleur résultat :

100^g de cire de Chine pulvérisée et passée au tamis n° 40 sont lavés à l'acétone bouillant dans un appareil de Dupré pendant 9 heures (90 siphonages environ).

L'acétone a enlevé 21^g de produit, une partie 6^g,77 reste en solution à froid dans l'acétone (P. F. 40°) ⁽¹⁾, l'autre cristallisée pèse 14^g et fond à 81°. Un second traitement semblable donne 3^g,50 de cristaux fondant à 81°,5 et 0^g,22 seulement d'un produit fondant vers 60°.

La cire épuisée à l'acétone pèse 75^g et fond à 82°,5; on achève sa purification par des cristallisations fractionnées dans le benzène, à raison de 20^g de produit par litre de benzène et en filtrant à 35° (voir p. 6).

Le point de fusion du produit séparé à 35° monte lentement à 84° et le benzène par refroidissement abandonne des cristaux fondant à 82°,5 à la première cristallisation et à 84° à la quatrième.

Les cristaux deviennent de plus en plus brillants et soyeux jusqu'à la température de fusion de 83°, puis dans les dernières cristallisations, alors que la température de fusion atteint 84°, les cristaux ne sont plus en masse feutrée, brillante, mais en poudre, ne présentant plus l'aspect soyeux.

Nous avons déjà signalé cette propriété, notamment pour l'alcool myricique.

La forme des cristaux est celle de lamelles losangiques qu'ils prennent bien avant que le point de fusion ne soit arrivé à 84°. Les produits qui souillent l'éther cérylcérotique sont donc, vraisemblablement, d'autres éthers isomorphes.

Essais de purification. — Plusieurs dissolvants ont été essayés pour purifier l'éther cérylcérotique.

(1) Cette partie renferme un acide liquide huileux analogue à l'acide oléique.

Alcool. — L'alcool à 99° épuisant dans un Soxhlet 35^g de cire de Chine en poudre passée au tamis n° 40 l'a dissoute en dix opérations de chacune 4 heures.

	Produit P. F.
Premier traitement (10 ^g , 5).....	78,5-79 ^o
Deuxième traitement (5 ^g , 5).....	82,2-82,5
Troisième traitement (5 ^g , 2).....	82,2 82,5
Quatrième à dixième traitement (en tout) (12 ^g , 6)...	83

Benzène. — Des cristallisations successives dans le benzène pur, à la température du laboratoire, n'ont pas donné de meilleur résultat.

Éther de pétrole. — Des cristallisations dans l'éther de pétrole ont donné un produit fondant à 82°.

Acétone. — Dans l'appareil Soxhlet, l'acétone dissout rapidement une partie, puis très lentement le reste, comme l'alcool, mais la différence de solubilité entre les deux parties est plus grande. Pour cette raison, nous avons commencé l'épuisement à l'acétone, le produit ainsi lavé (75^g environ) a été purifié par différents moyens.

Les cristallisations dans l'éthylène bichloré, récemment purifié, ont donné un assez bon résultat. Le produit obtenu fondait à 84°. Le benzène peut remplacer l'éthylène bichloré, à condition de séparer les cristaux à une température assez élevée, 35° à 40°.

Le point de fusion de l'éther ainsi obtenu a été trouvé égal à 84°. En plongeant le thermomètre dans la masse fondue, on a obtenu pour le point de solidification 83°,3, ce qui donnait en faisant la correction 83°,9. Dans une autre expérience, avec un autre thermomètre également vérifié, on a trouvé 84°,03 après correction.

Mélessate de myricyle $C^{31}H^{61}O^2C^{31}H^{63}$. — Nous avons préparé cet éther dans l'intention de purifier l'alcool myricique et l'acide mélessique (voir p. 40).

Il a été préparé en partant de l'alcool myricique impur (P. F. 84°-85°), une moitié a été oxydée par la potasse fondante, comme il est dit à la préparation de cet acide.

L'acide impur fondu, avec l'alcool myricique impur, a donné,

par l'action d'un courant de gaz chlorhydrique sec, l'éther à l'état impur. Celui-ci, lavé et desséché, a été purifié en le faisant dissoudre dans le benzène (300 parties) et filtrant à 35°; le produit (P. F. 90°) est pulvérisé et épuisé par l'alcool bouillant dans un appareil de Soxhlet pendant 8 heures. Il fond alors à 90°,5. L'alcool dissout une petite quantité d'un produit fondant à 89°,5-90°, qui se sépare en petites boules cristallines à la température de l'ébullition, et n'abandonne rien par refroidissement. Ceci montre que l'éther myricylmélissique n'est pas aussi insoluble que son homologue supérieur et que la cristallisation dans le benzène avec filtration à 35° avait séparé l'éther de l'acide et de l'alcool non éthérisés (cette benzine mère refroidie à 15° dépose 0,03 pour 100 de cristaux fondant à 83°,5 et concentrée au $\frac{1}{20}$ 0,016 pour 100 de cristaux fondant à 84°,5).

Purifié par une nouvelle cristallisation dans la même quantité de benzène, puis dans 300 parties de chloroforme, le produit conserve le même point de fusion 90°,5.

Les cristaux ne sont pas en lamelles losangiques. Ils sont presque insolubles dans l'alcool bouillant, très peu solubles dans l'acide acétique chaud, très solubles dans le benzène à chaud, à peu près insolubles à froid.

Nous avons préparé le même produit en oxydant l'alcool par le bichromate (voir p. 56), nous avons mélangé l'alcool avec le sel de chrome de l'acide et dans le mélange chauffé au bain-marie fait passer un courant de H Cl sec. Sous l'influence du gaz H Cl, la masse verte devient rouge; si on la traite par l'eau, elle redevient verte et l'on constate que le mélissate de chrome n'a pas été décomposé. Il faut prolonger pendant des heures le courant gazeux pour obtenir une décomposition complète du sel de chrome. La masse lavée à l'eau puis desséchée est traitée par le benzène chaud, un précipité vert (chlorure de chrome) reste sur le filtre. L'éther est purifié comme précédemment.

En opérant avec l'alcool myricique et l'acide mélissique purs, le produit obtenu fondait aussi à 90°,5.

Laccéroate d'éthyle. — Préparé en faisant agir H Cl sur la solution bouillante de l'acide dans l'alcool absolu. L'éther est séparé par précipitation de sa solution benzénique à l'aide de l'alcool

éthyl.ique; se présente en lamelles losangiques (P. F. = 76°).

Laccéroate de myricyle $C^{32}H^{63}O^2—C^{31}H^{63}$. — Cet éther a été obtenu de deux manières différentes : en combinant l'alcool myricique de cire d'abeilles avec l'acide laccéroïque, et d'autre part en traitant par l'iode le laccéroate d'argent suivant la méthode de Simonini.

1° *Avec l'alcool myricique*. — L'alcool est fondu avec poids égal d'acide laccéroïque. Dans le mélange chauffé au bain-marie, on fait passer, pendant une demi-heure, un courant de HCl sec. Le produit est lavé à l'eau chaude, desséché, dissous dans 200 parties de benzène, on filtre à 30°. Des cristaux sont épuisés dans un appareil de Dupré par l'alcool bouillant, pendant plusieurs heures, puis on termine par des cristallisations dans le benzène; le point de fusion s'élève rapidement à 92°,5, où il reste même après plusieurs cristallisations.

Le produit ne se présente pas en lamelles losangiques, mais en cristaux où l'on voit de vagues octaèdres, à un fort grossissement.

2° *Avec le laccéroate d'argent*. — Le sel d'argent bien sec est trituré avec l'iode, le mélange est chauffé à 120°, puis épuisé par le benzène; la solution, décolorée au noir animal, dépose des cristaux que l'on purifie par lavage à l'alcool et cristallisations dans le benzène, comme précédemment; le produit obtenu fond rigoureusement au même point que le précédent (92°,5).

Laccéroate de laccéryle $C^{32}H^{63}O^2—C^{32}H^{63}$. — Principe immédiat de la gomme laque des Indes.

La gomme laque *en branches* ⁽¹⁾ (sticklac) renferme un certain nombre de principes immédiats qui peuvent être classés en trois groupes : la résine, la cire, la matière colorante.

(1) On nomme souvent ce produit naturel « laque en bâtons », expression qui est la traduction du mot anglais « sticklac », mais qui prête à la confusion, car l'industrie désigne sous le nom de *laque en bâtons*, une matière travaillée et fondue comme la cire à cacheter.

Le mot *en branches* ne présente pas le même inconvénient et nous paraît plus expressif, puisque, dans cette variété, les insectes sont en place sur le rameau où ils se sont développés.

La résine est soluble dans l'alcool froid, la cire dans l'alcool chaud; la matière colorante, très soluble dans l'eau, se dissout peu dans l'alcool et pas dans le benzène. Pour séparer ces trois groupes, il suffit donc d'épuiser le sticklac d'abord par l'alcool froid, puis par l'alcool chaud; ce qui reste est formé des cadavres des insectes, retenant la presque totalité de la matière colorante.

Si l'on épuise par le benzène chaud ces insectes ainsi traités, puis desséchés, le dissolvant enlève une matière ayant les caractères d'une cire fondant à 94°; celle-ci, peu abondante (0,4 à 1 pour 100 du poids du sticklac), ne s'est pas dissoute dans l'alcool, même pour un traitement longtemps prolongé.

Pour préparer ce produit, il est plus expéditif d'épuiser la gomme laque en branches directement par l'alcool chaud, qui enlève à la fois la résine et la cire.

Extraction. — On utilise pour cela l'appareil décrit page 5, dans lequel on emploie l'alcool dénaturé, à raison de 3^{kg} d'alcool par kilogramme de sticklac. L'épuisement exige une dizaine d'heures, l'amorçage du siphon se produisant au moins une fois par heure.

Les insectes, ainsi épuisés par l'alcool, sont desséchés à l'air, puis traités par le benzène bouillant, soit dans un appareil Dupré, soit mieux, dans l'appareil décrit page 5 où le benzène bout au contact des insectes. Ce dispositif est très pratique quand on opère sur 500^g ou 1000^g d'insectes; il suffit d'employer une quantité de benzène égale à 4 fois le poids des insectes pour atteindre un épuisement complet.

Si l'on ne traite qu'une centaine de grammes d'insectes, il est plus simple de chauffer le benzène au contact des insectes, dans un ballon à reflux sur un bain-marie, et de filtrer dans un entonnoir chauffé, mais il faut alors employer beaucoup plus de dissolvant.

Pendant le refroidissement, le benzène abandonne des cristaux plus ou moins colorés, en gris jaunâtre, par une substance jaune, soluble à froid dans le benzène, mais que les cristaux entraînent; avec certains échantillons de sticklac, ces cristaux sont blancs à la première cristallisation, dans tous les cas ils fondent à 93°-94°.

Pour purifier ce produit, on l'épuise pendant plusieurs jours par l'alcool chaud dans un appareil de Soxhlet ou mieux de Dupré.

L'alcool enlève ainsi une faible quantité de cire fusible à 78° et une trace de matière azotée retenue *énergiquement* par ces cristaux. La purification est achevée par une ou deux cristallisations dans le benzène. S'il y a lieu on décolore la solution benzénique par une ébullition de quelques heures au contact du noir animal.

Le rendement varie avec les échantillons de gomme laque de 0,4 à 1 pour 100 du poids du sticklac ou de 5 à 10 pour 100 du poids des insectes. Les colonies très développées donnent plus que les petites. La gomme laque de Luang-Prabang ⁽¹⁾ nous a donné un meilleur rendement que celle d'origine inconnue trouvée dans le commerce.

Le Tableau suivant résume quelques traitements :

Origine du sticklac.	Poids des résidus, insectes et bois.	des insectes isolés.	du produit P. F. 94°.	Rendement pour 100 par rapport			
				au sticklac.	aux résidus, insectes et bois.	aux insectes isolés.	
<i>Inconnue.</i>							
Premier échantillon :							
M. Daubeuf.....	800	»	52,5	3,33	0,41	»	»
Deuxième échantillon :							
Petites colonies....	935	99,5	74,5	4,21	0,45	4,24	5,66
Grosses colonies...	508	51	42	2,66	0,52	5,21	6,33
<i>Luang Prabang.</i>							
M. Philippe.....	630	89	»	6,03	0,96	6,78	»
Id. grosses colonies..	700	87	79	6,62	0,94	7,56	8,56
M. Simon.....	11000	1375	»	118	1,07	8,5	»

Nous avons extrait aussi une certaine quantité de ce produit en partant de résidus industriels provenant du traitement du sticklac par l'alcool pour la préparation des vernis. Ces résidus nous ont été cédés par M. Bujardet, ils avaient la composition suivante :

	Pour 100.
Cire.....	13
Résine.....	34,3
Insectes.....	37,5
Produit, point de fusion 94°.....	1,2
Eau et alcool.....	14

(1) Nous devons cet échantillon à notre beau-frère, le Dr André Philippe, médecin des troupes coloniales, alors attaché au poste de Luang-Prabang.

Nous les avons traités de la même manière que le sticklac, c'est-à-dire par l'alcool, puis par le benzène.

Dans le travail que nous avons présenté en 1893 comme Thèse de pharmacien ⁽¹⁾, nous avons utilisé des résidus industriels qui nous avaient été fournis gracieusement par M. Querolle. Ils avaient une composition différente, ces résidus n'avaient pas été desséchés; ils étaient accumulés avec les filtres dans un tonneau, nous leur avons trouvé pour composition :

	Pour 100.
Cire.....	7
Résine.....	25
Alcool dénaturé.....	30
Papier à filtrer fortement imprégné de résine..	38
	100

Ils provenaient de gomme laque en plaque et non de sticklac.

Nous en avons extrait la cire par *fusion et décantation*.

De cette cire nous avons extrait un produit fondant à 92°. Il était de couleur jaune grisâtre; nous n'avons pu le décolorer malgré le traitement assez compliqué suivi pour l'extraire: épuisement de la cire par l'alcool, puis l'acétone, traitement par l'acide acétique, cristallisation dans le benzène.

La saponification de ce produit nous ayant donné un alcool et un acide fondant à 88° et 91°, et d'autre part Story-Maskelyne ayant retiré de la cire de Carnauba un alcool fondant à 88°, qu'il avait pris pour l'alcool myricique et qui lui avait donné par oxydation un alcool fondant à 91°, nous avons cru que le produit ainsi isolé par nous était l'éther myricylmélissique.

A la suite de nos nouvelles recherches il était naturel de se demander si le produit fondant à 91° n'était pas le produit fondant à 94°, souillé d'impuretés tenaces dues à son origine (gomme laque en plaques et fusion du produit).

C'est en effet ce qui a lieu. Nous avons repris une partie de ce produit impur qui nous restait et nous en avons entrepris la purification. Pour cela, nous l'avons soumis à une série de traitements, notant les poids et les points de fusion des différentes fractions

(1) *Contribution à l'étude des gommés laques des Indes et de Madagascar*, p. 28 et suiv.

obtenues dans chaque dissolvant, nous rapporterons les opérations en ne nous occupant que du produit principal.

Nous sommes partis de 5^g de ce produit impur cristallisé par fusion sur l'acide acétique; il fondait à 89°,2-90°,7.

1° Six heures de traitement par son poids de noir animal (tamis 70) dans 100^{cm³} de benzène à l'ébullition.

2° Le produit incomplètement décoloré est pulvérisé et épuisé dans un appareil Dupré par l'alcool à 96° pendant 6 heures. Poids du produit restant 3^g,2 (P. F. 91°,91°,7).

3° Six heures de traitement par son poids de noir dans 100^{cm³} de benzène à l'ébullition.

4° Les cristaux sont blancs (P. F. 91°,5-92°,1), se pulvérisant facilement, on les passe au tamis de soie et les traite (3^g) par l'alcool à 96° dans un appareil Dupré pendant 6 heures.

5° Ils pèsent 2^g,85; on fait cristalliser dans 250^{cm³} de benzène (P. F. 91°,7-92°,2).

6° On passe au tamis soie, épuise dans l'appareil Dupré par l'alcool à 96° pendant 24 heures; poids 2^g (P. F. 92°,2-92°,7).

7° Cristallisation dans 500^{cm³} de benzène (P. F. 92°,2-92°,7).

8° Le produit pulvérisé, passé au tamis soie, pèse 1^g,8, il est épuisé dans l'appareil Dupré par l'alcool absolu pendant 10 heures (P. F. 92°,4-92°,8).

9° Le produit pesant 1^g,3 est chauffé avec 100 d'acide acétique bouillant pendant 2 heures. L'acide par refroidissement sépare des cristaux qui restent en suspension dans l'acide, tandis que le produit fondu à la surface cristallise en masse.

On sépare l'acide, on le filtre et l'on fait un nouveau traitement à l'ébullition pendant 8 heures. Le produit fondu surnageant toujours.

Cette fois l'acide a dissous moins de matière et par refroidissement la masse fondue donne des cristaux visibles à l'œil nu; elle pèse 1^g,2.

10° On la dissout dans 1^l,200 de benzène à chaud. Les cristaux séparés à froid pèsent 1^g (P. F. 93°,2, sol. 92°,8).

11° On les dissout dans 500 de benzène et sépare les cristaux formés, au-dessus de 17°. Puis on les redissout dans 1^l de benzène chaud et filtre quand la température est descendue à 30° (P. F. 93°,5, sol. 93°).

12° On dissout 0³,1 du produit dans 1^l de benzène chaud et filtre à 20° (P. F. 93°⁵,5-94°).

13° 0⁶,05 dissous dans 100 chloroforme chaud, filtre à 20° (P. F. 94°).

Le produit fond alors au même point que celui retiré du sticklac et le mélange de ces deux corps fond à la même température 94°.

Propriétés du produit fondant à 94°. — Ce produit se présente en masses blanches, cristallisé, mais pas en lamelles losangiques. Peut-il prendre cette forme? Nous ne l'avons jamais obtenu ainsi; par exemple 5^g de ces cristaux, déjà purifiés, ont été soumis à cinq cristallisations fractionnées dans cinq fois 4^l de benzène. Les filtrations ont été faites à 37°-40°. Les cristaux fondaient toujours au même point 94°¹; le produit ne pesait plus que 3^g; il avait perdu l'aspect un peu brillant qu'il possédait, mais ne cristallisait pas encore en lamelles losangiques.

La benzine mère, par refroidissement à 14°-15°, a donné des cristaux fondant à 93°⁵; 93°⁸; 94°; 94°¹.

Le point de fusion 94° a été déterminé dans un tube effilé, sans correction. Au bloc Maquenne on a trouvé 95°.

Le point de solidification, le thermomètre plongé dans la masse fondue, a été trouvé égal à 95° (température corrigée).

Comme la plupart des corps que nous avons étudiés, il s'électrise très facilement.

Ce produit est un éther-sel; en effet, saponifié par la potasse alcoolique, il donne un alcool fondant à 88°⁵ et un acide fondant à 95° que nous avons étudiés sous les noms d'alcool laccérolique et d'acide laccéroïque.

Ces deux derniers corps fondus ensemble donnent, sous l'influence du gaz HCl, le même éther fondant à 94°.

Éthers-oxydes.

Oxyde de laccéryle. — Le sodium se dissout dans le laccérol, fondu, en dégageant de l'hydrogène.

L'alcoolate, chauffé avec l'iodure de laccéryle, se trouble par formation de NaI. On prend le produit par l'eau chaude, neutralise par HCl, épuise par le benzène chaud. La solution, décolorée par

le noir animal, dépose, par refroidissement, des cristaux qu'on lave à l'éther ordinaire, l'oxyde de laccéryle reste insoluble et fond vers 92°.

Oxyde de laccéryle et d'éthyle. — Obtenu par l'action à chaud, de l'iodure de laccéryle sur un excès d'alcool éthylique sodé; il se dépose en gouttelettes, très solubles dans le benzène froid, d'où l'alcool le précipite (P. F. vers 72°).

Nitriles.

Le cyanure de potassium, en solution dans l'alcool méthylique bouillant, transforme les iodures alcooliques en cyanures; pour les termes élevés que nous avons étudiés, cette transformation est lente.

Ainsi, 1 d'iodure de myricyle est chauffé au bain-marie à reflux avec 5g de cyanure de potassium et 50^{cm³} d'alcool méthylique; l'iodure de myricyle étant très peu soluble dans l'alcool on conçoit que l'attaque soit lente, cependant au bout d'une demi-heure l'iodure est dissous, mais il n'est pas transformé; il s'est dissous à la faveur du cyanure de myricyle formé. Après 8 heures d'ébullition, la transformation n'est encore que partielle.

En effet, si l'on recueille les cristaux séparés par refroidissement (lamelles hexagonales et cubes) et, qu'après traitement par l'eau pour enlever les sels de potassium, on fasse cristalliser dans le benzène, on obtient par refroidissement de celui-ci, une partie de l'iodure de myricyle non transformé (P. F. 69°) et par addition d'alcool, dans le benzène filtré, des cristaux fondant vers 72°. Ces cristaux ne sont pas le nitrile; traités par l'éther, ils se dédoublent en un produit qui cristallise par refroidissement (P. F. 69°) et un autre par concentration (P. F. 72°,5). Ce corps, saponifié par la potasse, donne un sel organique et de l'iodure de potassium. C'est un mélange ou une combinaison d'iodure et de cyanure de myricyle; il cristallise en lamelles losangiques ou en lamelles hexagonales (en présence d'un alcali ou de cyanuré de potassium). On peut le transformer en cyanure de myricyle par l'action prolongée du cyanure de potassium; le point de fusion devient alors 75°.

Le même résultat est obtenu directement si l'on chauffe le

mélange d'iodure de myricyle de cyanure de potassium et d'alcool méthylique en tube scellé à 150° pendant 48 heures.

Propriétés des nitriles. — Les nitriles sont plus solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène, le chloroforme, que les iodures correspondants; la solubilité est toujours plus grande à chaud. Ils cristallisent en lamelles losangiques comme les iodures, avec lesquels ils paraissent isomorphes.

Leurs points de fusion sont un peu plus élevés que ceux des iodures, par conséquent bien inférieurs à ceux des alcools et des acides correspondants.

Saponification des nitriles. — La saponification des nitriles est d'autant plus pénible qu'ils sont plus élevés dans le série. Ain i 1^g de cyanure de laccéryle, chauffé à reflux avec 50^{cm³} d'une solution alcoolique de potasse au $\frac{1}{10}$ contenant 3 pour 100 de benzène, n'est que très partiellement transformé en acide après 48 heures d'ébullition.

Le chauffage en tube scellé pendant 24 heures avec l'alcool et l'acide chlorhydrique donne l'éther éthylique de l'acide correspondant au nitrile.

Nous pratiquons la saponification dans un tube en argent de 15^{mm} de diamètre et 20^{cm} de longueur fermé à une extrémité; ce tube à essai reçoit le nitrile avec de l'alcool amylique saturé de potasse (1 partie de KOH pour 2 parties d'alcool). Le tube d'argent est placé dans un tube de verre que l'on scelle et chauffe à 170° pendant 24 heures.

A l'ouverture, le tube dégage une forte odeur d'ammoniaque; le tube d'argent est chauffé au bain-marie et son contenu dissous dans l'alcool chaud qui dépose des cristaux par refroidissement. Ces cristaux sont séparés, délayés dans l'eau et agités avec du chlorure de calcium en excès. Le précipité lavé, desséché, est pulvérisé et épuisé par du benzène, dans un appareil Dupré. Le sel de calcium est ensuite décomposé par l'acide acétique cristallisable.

Cyanure de myricyle. Nitrile laccéroïque C³¹H⁶³CN. — Obtenu par le procédé décrit ci-dessus, se présente en lamelles losangiques blanches fondant à 75°.

La saponification n'a pas donné un acide fondant à 95° ; le point de fusion n'a pas pu être élevé au delà de $93^{\circ},5-94^{\circ}$; l'acide ne se présentait pas en lamelles losangiques. La difficulté de cette purification n'a pas lieu de surprendre, car nous opérions sur une faible quantité. L'acide transformé en éther avec le laccérol a donné un produit qui fondait rigoureusement au même point $94^{\circ},5$ que le laccéroate de laccéryle. C'est donc bien l'acide laccéroïque que nous avons obtenu.

Cyanure de laccéryle $C^{32}H^{65}CN$. *Nitrile de l'acide* $C^{33}H^{66}O^2$. — 1^g d'iodure de laccéryle, 2^g de KCy, 25^{cm^3} d'alcool méthylique sont chauffés en tube scellé pendant 48 heures à 150° .

On traite par un grand excès d'eau, ce qui donne sur le filtre un précipité brun formé d'une poudre amorphe et de petites sphères cristallines. On dessèche dans le vide et traite par 100^{cm^3} de benzène chaud. Par refroidissement il se forme un dépôt ocreux. Le benzène froid, filtré, additionné de 100^{cm^3} d'alcool, donne un précipité qui se dissout par élévation de la température et se sépare en lamelles losangiques pendant le refroidissement (P. F. $77^{\circ},5-78^{\circ}$).

Une nouvelle addition d'alcool donne un nouveau précipité semblable.

C'est le nitrile cherché.

La saponification, faite comme il vient d'être dit, a donné un acide fondant à $96^{\circ},5-97^{\circ},5$, qui doit être l'acide $C^{33}H^{66}O^2$. Nous n'avons pas entrepris son étude.

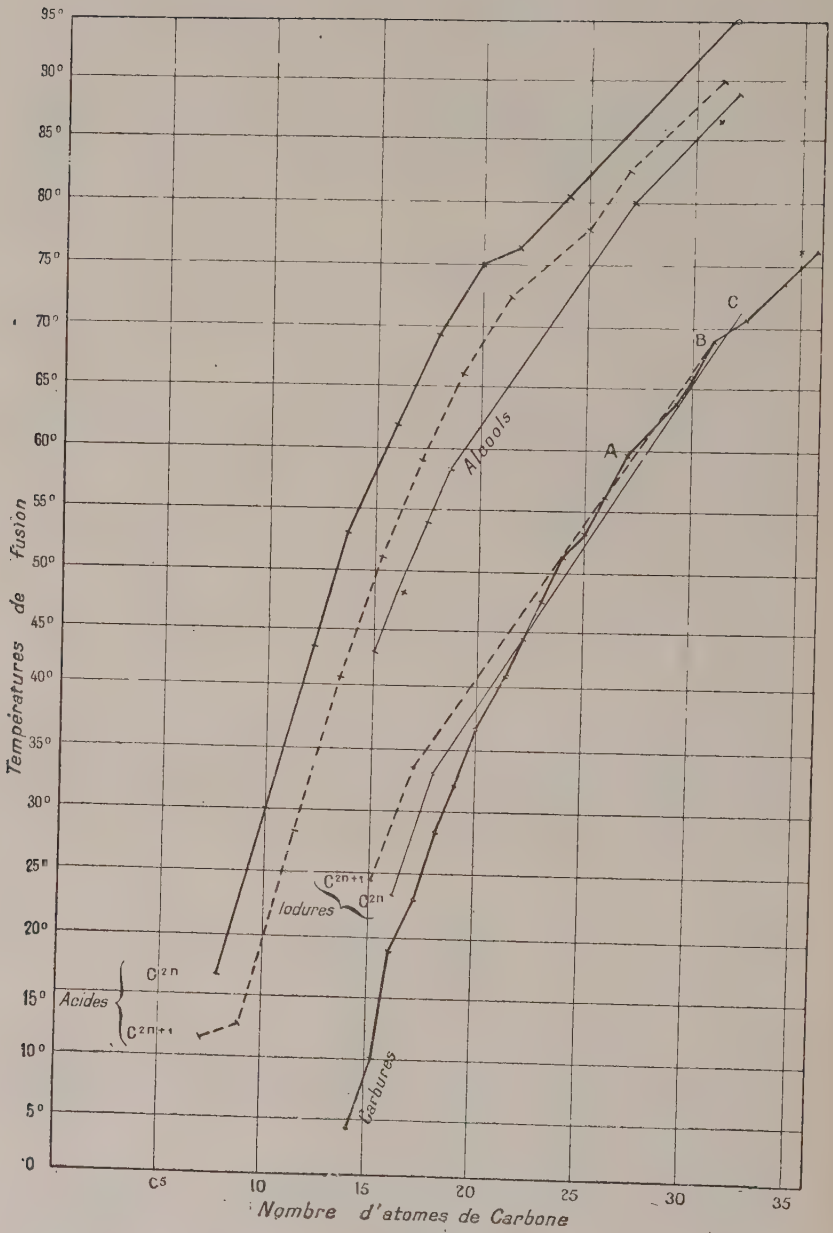
CHAPITRE VI.

Points de fusion.

A la fin du Chapitre des carbures saturés, nous avons donné la courbe de leurs points de fusion, tracée en portant en abscisses le nombre des atomes de carbone, de chaque formule et, en ordonnées, les températures de fusion.

Opérant de même pour les alcools, on reproduit une courbe semblable, placée au-dessus de la précédente.

Avec les acides, la courbe serait en dents de scie, les acides de



forme C^{2n} ayant un point de fusion plus élevé que ceux de forme C^{2n+1} . Mais, si l'on réunit, d'une part les points de fusion des corps en C^{2n} et d'autre part ceux des termes en C^{2n+1} , on obtiendra deux courbes semblables, situées au-dessus de celle des alcools.

Les iodures donneraient une courbe plus compliquée, le nombre des termes connus est trop faible pour tracer cette courbe avec quelque précision. Toutefois on peut constater que pour les premiers termes les molécules en C^{2n} ont un point de fusion inférieur à celui des molécules en C^{2n-1} , c'est l'inverse de ce que l'on observe avec les acides.

Les points de fusion des iodures sont d'abord supérieurs à ceux des carbures saturés, mais en arrivant aux termes en C^{27} (A) ils s'en rapprochent et pour C^{31} ils sont identiques (B), 69° . Ces trois courbes se confondent donc au voisinage des termes en C^{30} .

L'iodure en C^{32} fond plus haut que celui en C^{31} , l'irrégularité du début a disparu, alors que pour les acides elle persiste.

L'examen de ces différentes courbes, reproduites ci-contre, montre que si les iodures ont des points de fusion peu éloignés de ceux des carbures saturés ⁽¹⁾, les alcools, de même nombre d'atomes de carbone, fondent plus haut, et les acides plus haut encore, que les alcools.

CHAPITRE VII.

Forme cristalline.

Nous avons constaté que la plupart des corps étudiés se présentent en lamelles microscopiques ayant l'aspect de losanges, que la petite diagonale divise en deux triangles équilatéraux. Cet aspect paraît avoir été méconnu jusqu'alors par les différents auteurs, qui attribuent à ces cristaux, le plus souvent, la forme d'aiguilles ou quelquefois celle de lamelles, sans spécifier leur profil.

Nous avons montré que :

⁽¹⁾ La portion de courbe des carbures, reproduite ici, paraît moins régulière que celle donnée au Chapitre II parce qu'elle est homographique, la valeur de x est double, alors que celle de y n'a pas changé.

1^o L'acide stéarique pur, mis en solution dans l'alcool à 80° chaud à raison de 2 pour 100, donne, par un brusque refroidissement, de petites lamelles losangiques et des hexagones réguliers qui se transforment, assez rapidement, en lamelles beaucoup plus grandes, informes, que l'on connaît.

2^o L'acide palmitique se présente en lamelles qui s'étirent en aiguilles quand il est souillé d'acide stéarique, de telle sorte que, pour 1 pour 100 d'acide stéarique, les aiguilles apparentes peuvent être vues, à l'aide d'un fort grossissement, en lamelles très allongées et que, pour 5 pour 100 d'impuretés, elles conservent la forme d'aiguilles, à quelque grossissement qu'on les examine; c'est l'aspect sous lequel on représente l'acide palmitique habituellement.

3^o Le laccérol se présente en aiguilles quand il est impur. Celles-ci, d'abord longues et flexueuses, se raccourcissent et se groupent soit autour d'un point, soit autour d'une ligne courbe, comme les barbes d'une plume, puis en rosettes et finalement prennent l'aspect de lamelles losangiques groupées ou isolées, à mesure que la purification s'achève. Le benzène de la préparation microscopique s'évaporant, on voit que les barbes de plumes ou les rosettes sont formées de petites lamelles losangiques; une goutte de benzène leur rend instantanément l'aspect premier dû au peu de différence des indices de réfraction des cristaux et du benzène.

Cette manière de se comporter se retrouve avec presque tous les corps que nous avons étudiés, à tel point que, à notre avis, elle devient un caractère important de pureté.

Toutefois, cette forme n'est un caractère de pureté que dans le cas où le produit et les impuretés ne sont pas isomorphes. Ainsi, dans la préparation de l'alcool myricique, telle que nous l'avons faite, on obtient un mélange des alcools myricique et cérylique qui affecte la forme de losanges. De même dans la préparation du nitrile, le mélange de cyanure et d'iode se présente en lamelles losangiques ou hexagonales.

4^o Ces lamelles losangiques ont bien les angles 60° et 120° puisque à côté de ces losanges on rencontre des triangles équilatéraux et des hexagones réguliers, ces derniers surtout dans les solutions alcalines.

Nous avons constaté cet aspect pour tous les alcools, les acides, quelques carbures, les iodures, les nitriles et la plupart des éthers.

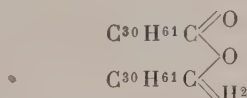
Parmi les corps que nous n'avons pas vus sous cette forme, il faut distinguer :

Premièrement, ceux pour lesquels la purification n'a pas été poussée jusqu'à ce point : quelques carbures, l'acide laccéroïque de synthèse. Deuxièmement, ceux pour lesquels cette forme n'a pu être obtenue, malgré les purifications : mélistate et laccéroate de myricyle, laccéroate de laccéryle.

Tous les alcools et les acides normaux connus à partir de C^{16} , les iodures, les nitriles, certains éthers pouvant prendre cette forme cristalline, il y a lieu de se demander si la forme n'est pas imposée par la longue file des groupes CH^2 malgré la nature du groupement fonctionnel terminal, celui-ci disparaissant en quelque sorte éclipsé par cette longue chaîne.

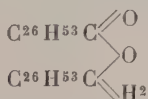
$CH^3CH^2CH^2 \dots CH^2CH^3 \dots$	$C^{31}H^{64}$
$CH^3CH^2CH^2 \dots CH^2CH^2OH \dots$	$C^{31}H^{64}O$
$CH^3CH^2CH^2 \dots CH^2CO^2H \dots$	$C^{31}H^{62}O^2$
$CH^3CH^2CH^2 \dots CH^2CH^2I \dots$	$C^{31}H^{63}I$
$CH^3CH^2CH^2 \dots CH^2CH^2CN \dots$	$C^{31}H^{63}CN$

On comprendrait alors que dans le mélistate de myricyle où les deux groupements $C^{30}H^{61}CO$ et $C^{30}H^{61}CH^2$ sont réunis par 1^{at} d'oxygène



la forme cristalline soit différente.

Mais alors pourquoi le cérotate de céryle



et plusieurs autres de même constitution, palmitate de céryle, stéarate de céryle et de myricyle se présentent-ils en lamelles losangiques ? N'est-ce pas plutôt que le mélistate de myricyle et ses deux homologues, très difficiles à purifier, ne l'ont pas été suffisamment.

Quoi qu'il en soit, la constance de l'aspect des cristaux, pour la presque totalité des termes élevés de la série grasse saturée, que nous avons étudiés, est un fait intéressant. Il permettra sans doute

un jour de faire un pas vers la solution de la question du rapport de la forme cristalline à la constitution chimique.

Nous reproduisons à la fin de ce travail, quelques photographies microscopiques. Elles donnent une faible idée des préparations que l'on obtient quand, opérant sur une certaine quantité de produit, on prélève les cristaux au sein de la liqueur mère. Malheureusement, ces photographies n'ont pas été faites en même temps que l'étude de chaque corps, mais beaucoup plus tard. Les cristaux conservés à sec se brisent et les cristallisations, faites en vue de la photographie, ont porté sur de très faibles quantités de matières.

Dans l'examen au microscope, les mouvements de la vis micro-métrique permettent d'explorer les différents plans, ce qui renseigne infiniment mieux que la photographie :

1^o Alcool myricique, en losanges;

2^o Laccéroate d'éthyle;

3^o Laccéroïque impur paraissant en aiguilles courbes.

On ne voit les cristaux que dans la région centrale, d'où la benzine s'est retirée. Sur les côtés, au sein du liquide, ils sont invisibles ;

4^o Laccéroïque pur, en losanges;

5^o Iodure de laccéryle en hexagones.

La cristallisation a été faite, dans une goutte de benzine, sur la lamelle; la benzine mère, en s'évaporant, a laissé l'iodure amorphe qui masque les cristaux;

6^o Cyanure de laccéryle, nitrile de l'acide $C^{33}H^{66}O^2$. Les cristaux très minces étaient difficiles à voir.

Pour toutes ces préparations le grossissement est de 150 environ, en diamètre.

CONCLUSIONS.

Nous avons :

1^o Préparé, avec les iodures alcooliques, onze carbures saturés normaux, dont trois n'avaient pas encore été obtenus : hexatriacontane, tétrapentacontane, tétrahexacontane; dont un, le dohexacontane, avait été considéré comme étant l'hexacontane et dont les sept autres avaient été préparés antérieurement par des procédés différents.

2^o Obtenu, en partant de l'acide stéarique, l'alcool heptadécy-

lique, non encore isolé et, par réduction des acides correspondants, les alcools hexa et-octadécylique.

3^o Confirmé la formule donnée par Brodie à l'alcool cérylique et à l'acide cérotique de la cire de Chine.

4^o Montré que la formule de l'alcool myricique de la cire d'abeilles est $C^{31}H^{61}O$ et non $C^{30}H^{62}O$, formule adoptée jusqu'alors.

5^o Démontré l'existence d'un alcool et d'un acide nouveaux, répondant aux formules $C^{32}H^{66}O$ et $C^{32}H^{64}O^2$, dont la combinaison forme l'éther naturel, insoluble dans l'alcool bouillant, retiré de la gomme laque en branches par dissolution dans le benzène à chaud.

Nous avons appelé *laccérol* et *laccéroïque* ces deux composés.

6^o Préparé un certain nombre d'éthers de ces divers alcools, notamment les éthers iodhydriques.

7^o Préparé les cyanures de myricyle et de laccéryle, dont la saponification a donné l'acide laccéroïque pour le premier et un acide nouveau $C^{33}H^{66}O^2$ pour le second.

8^o Tracé les courbes des points de fusion des carbures, alcools et acides gras saturés.

9^o Découvert que la plupart des corps étudiés, parmi les termes élevés de la série grasse saturée, se présentent, au microscope, quand ils sont purs, sous l'aspect de lamelles hexagonales ou plus souvent losangiques de 60^o-120^o. Cette forme paraissant liée à la présence, dans leur molécule, d'une longue file de groupes CH^2 .

10^o Montré que la transformation en iodures et en carbures permet d'établir les formules des alcools de cires, alors que l'analyse organique et la cryoscopie sont insuffisantes.

Vu et approuvé :

Paris, le 6 mai 1920.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
F. HOUSSAY.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 6 mai 1920.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE,
PAUL APPEL.



Fig. 1 - Alcool myricique.

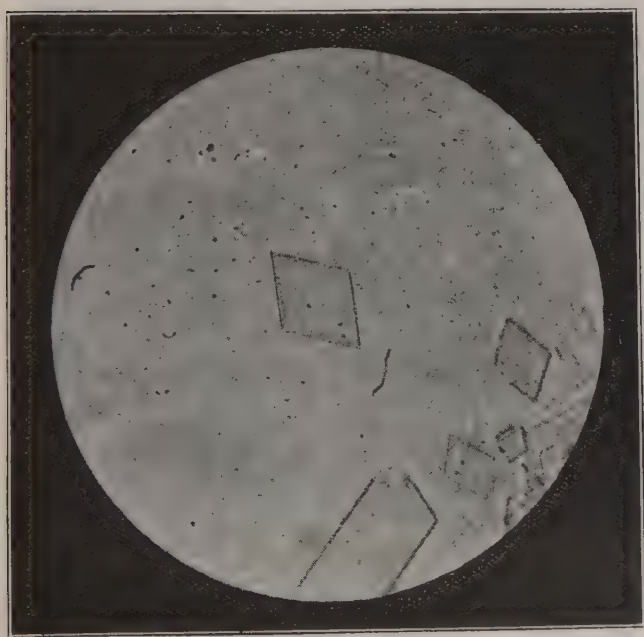


Fig. 2. — Lacceroate d'éthyle.

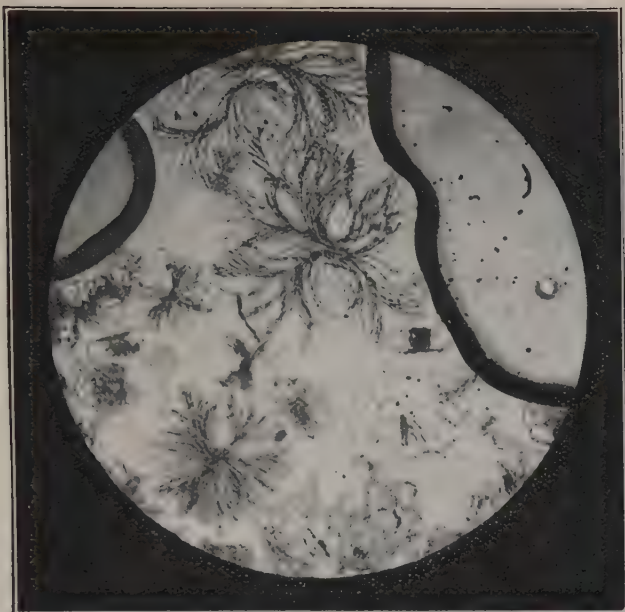


Fig. 3. — Lacceroïque impur.

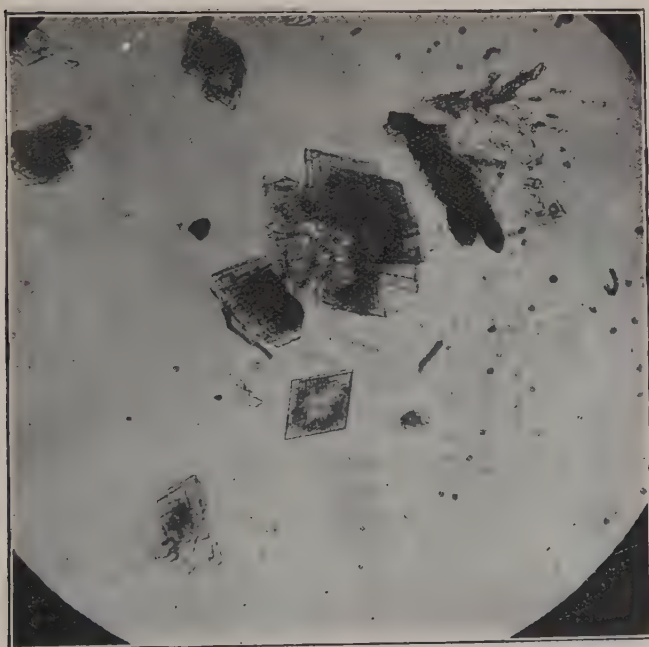


Fig. 4. — Lacceroïque pur

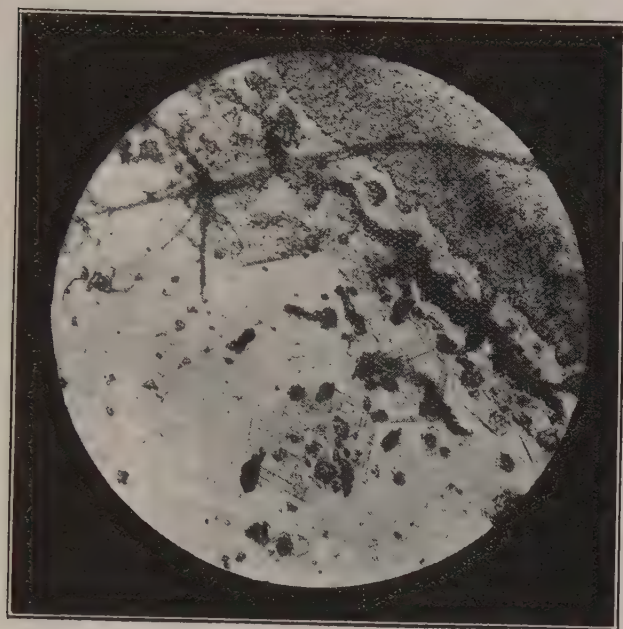


Fig. 5. — Iodure de lacceryle hexagonal.

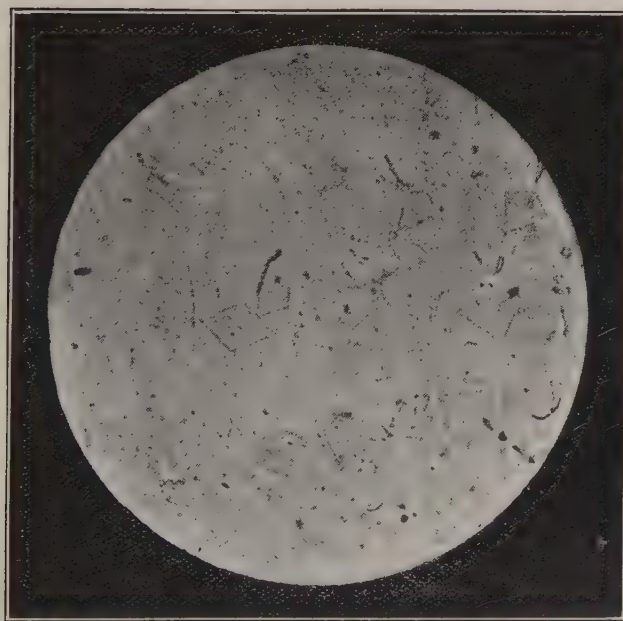


Fig. 6. — Cyanure de lacceryle.

TABLE DES MATIÈRES.

INTRODUCTION.....	Pages. I
Ordre suivi (p. 3).	
CHAPITRE I. — <i>Technique et méthodes</i>	3
Dissolvants. — Réfrigérants. — Filtration à température constante. — Points de fusion. — Bloc de M. Maquenne. — Méthodes de transformation. — Méthode de Simonini. — Méthode de MM. Bouvault et Blanc. — Dosage de l'iode. — Procédé à la chaux. — Méthode de MM. Baubigny et Chavanne (p. 3 à 13).	
CHAPITRE II. — <i>Carbures saturés</i>	14
Préparation des carbures. — Propriétés des carbures. — Octadécane. — Hexacosane. — Heptacosane. — Hydrure de céryle. — Triacotane. — Hentriacotane. — Dotriacotane. — Tétratriacotane. — Hexatriacotane. — Tétrapentacotane. — Dicéryle. — Hexacotane. — Dimyricyle ou Dohexacotane. — Dilaccéryle ou Tetrahexacotane. — Courbes des points de fusion des carbures saturés (p. 14 à 23).	
CHAPITRE III. — <i>Alcools</i>	23
Alcools pentadécylique, hexadécylique, heptadécylique, octadécylique, cérylique. — Saponification de la cire de Chine. — Alcool myricique. — Préparation de l'alcool myricique. — Saponification de la cire d'abeilles. — Séparation des alcools des carbures. — Séparation des alcools myricique et cérylique. — Propriété de l'alcool myricique. — Formule de l'alcool myricique. — Iodure du myricyle. — Carbure de l'alcool myricique. — Acide renfermant C ¹ en plus. — Préparation de l'alcool en C ³¹ . — Laccérol. — Préparation du laccérol. — Poids moléculaire du laccérol. — Cire de palaquium (p. 23 à 46).	
CHAPITRE IV. — <i>Acides</i>	47
Acide palmitique. — Palmitate d'argent. — Acide stéarique. — Stéarate d'argent. — Acide cérotique. — Acide de saponification de la cire de Chine. — Acide d'oxydation de l'alcool cérylique. — Acide mélissique. — Acide d'oxydation de l'alcool myricique par KOH et par CrO ³ . — Poids moléculaire de l'acide mélissique. — Acide laccéroïque, de saponisation, d'oxydation. — Poids moléculaire de l'acide laccéroïque. — Laccéroate d'argent. — Remarques sur l'acide laccéroïque (p. 47 à 65).	

CHAPITRE V. — <i>Éthers iodhydriques</i>	Pages. 65
Iodures de pentadécyle, d'hexadécyle, d'heptadécyle, d'octadécyle, de céryle, de myricyle, de laccéryle. — Propriétés générales des iodures. — <i>Éthers-sels</i>. — Palmitate de pentadécyle. — Stéarates d'heptadécyle, de céryle, de myricyle. — Cérotate de céryle. — Cire de Chine. — Essais de purification par l'alcool, le benzène, l'éther de pétrole, l'acétone. — Mélissate de myricyle. — Laccéroates d'éthyle, de myricyle. — Laccéroate de laccéryle. — Extraction. — Rendements d'après l'origine de la gomme laque. — Propriétés de l'éther naturel. — <i>Éthers oxydes</i>. — Oxyde de laccéryle. — Oxyde de laccéryle et d'éthyle. — <i>Nitriles</i>. — Propriétés des nitriles. — Saponification. — Cyanure de myricyle ou nitrile laccéroïque. — Cyanure de laccéryle ou nitrile de l'acide $C^{44}H^{66}O^2$ (p. 65 à 83).	
CHAPITRE VI. — <i>Points de fusion</i>	83
Courbe des points de fusion (p. 84).	
CHAPITRE VII. — <i>Forme cristalline</i>	85
CONCLUSIONS	88
PHOTOGRAPHIES DE CRISTAUX.....	91



SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Les rayons X, production, propriétés et applications.

Vu et approuvé :

Paris, le 6 mai 1920.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

F. HOUSSAY.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 6 mai 1920.

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

PAUL APPELL.

THESE

THESE

THESE

THESE

THESE

THESE

THESE

THESE

THESE

THESE

THESE

62665 PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS et C^{ie}.
Quai des Grands-Augustins, 55.
